



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

Desarrollo de una metodología a base de un sensor óptico para la pre –
concentración e identificación de iones metálicos a nivel traza.

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. Alejandro Javier Mancilla Rico

Dr. Eduardo Rodríguez de San Miguel Guerrero.
Facultad de Química UNAM.

Ciudad Universitaria, Cd. Mx. Diciembre, 2017.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**DESARROLLO DE UNA METODOLOGÍA A BASE DE UN SENSOR ÓPTICO
PARA LA PRE – CONCENTRACIÓN E IDENTIFICACIÓN DE IONES
METÁLICOS A NIVEL TRAZA.**

T E S I S

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

P R E S E N T A

Q. Alejandro Javier Mancilla Rico



Ciudad Universitaria, Cd. Mx. 2017.

JURADO ASIGNADO.

Presidente. Dr. Joaquín Palacios Alquisira.
Vocal. Dr. Alberto Rojas Hernández.
Vocal. Dra. María del Pilar Cañizares Macías.
Vocal. Dra. Guadalupe Pérez Caballero.
Secretario. Dr. Gustavo Adolfo Zelada Guillen.

LUGAR

Laboratorio 113. Departamento de Química Analítica. División de estudios de posgrado. Edificio B. Facultad de Química, UNAM. Ciudad universitaria, CDMX.

TUTOR.

Dr. Eduardo Rodríguez de San Miguel Guerrero.

SUSTENTANTE.

Q. Alejandro Javier Mancilla Rico.

AGRADECIMIENTOS.

A la Universidad Nacional Autónoma de México.

Al pueblo de México que a través del CONACYT me otorgó la beca para realizar los estudios de maestría, No. de becario 58295.

A la gente que trabaja y hace posible el Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas de la UNAM.

Al Dr. Eduardo Rodríguez de San Miguel Guerrero, por su tiempo y permitirme trabajar en el desarrollo de este trabajo de investigación y especialmente por sus enseñanzas en este proceso de formación.

A los integrantes del jurado académico, por sus múltiples y enriquecedoras contribuciones en el trabajo que se presenta en este texto.

Dr. Joaquín Palacios Alquisira Dr. Alberto Rojas Hernández

Dra. María del Pilar Cañizares Macías Dra. Guadalupe Pérez Caballero

Dr. Gustavo Adolfo Zelada Guillén

A la Q. Nadia Munguía Acevedo por la asesoría y apoyo técnico en la instrumentación analítica.

A mis compañeros de laboratorio.

En especial, a mi mamá, papá y hermanas y hermano los cuales han sido parte indirecta pero esencial de esta etapa.

A la gente que defendió y hace posible la educación pública, laica y gratuita.

A los que aun protegen el derecho de otros.

A los que defienden el discurso científico frente al fundamentalismo retrogrado.

“La pasión desmitificadora por la verdad siguió abriéndose camino y paso de las catedrales a las universidades y de las celdas monacales a los laboratorios. El Dios que era la Verdad acabó con el resto de los dioses y luego la verdad se volvió letalmente contra él.”

La vida eterna (2007) – Fernando Savater

ÍNDICE

ABREVIATURAS	IV
RESUMEN.....	VI
INTRODUCCIÓN	VII
CAPITULO I. MARCO TEÓRICO.....	1
1.1 Problemática social	1
1.2 Metales. Importancia.	1
1.2.1 Plomo.....	1
1.2.2 Cobre.....	2
1.2.3 Zinc.....	3
1.3 Métodos instrumentales clásicos para la detección de metales.	3
1.4 Normatividad para la regulación de iones metálicos en agua	3
1.5 Sensores químicos ópticos.	4
1.5.1 Polímeros soporte: CTA, PVC y nafión.....	6
1.5.2 Indicadores metalocrómicos (PAN).	6
1.6 Mecanismos de detección en optomembranas.....	10
1.6.1 Extracción y detección de especies cargadas (aniones y cationes).....	10
1.6.2 Extracción y detección de especies neutras	13
1.6.3 Extracción y detección de múltiples analitos	13
1.7 Operación de optomembranas	14
1.8 Aspectos de los factores de desempeño de los sensores ópticos.	15
1.8.1 Intervalo de medición.....	15
1.8.2 Tiempo de vida.	16
1.8.3 Tiempo de respuesta.	17
1.8.4 Selectividad.....	18
1.9 Quimiometría.	19
1.9.1 Clasificación de técnicas quimiométricas.	21
1.9.2 Análisis multivariable.....	22
1.9.3 Regresión lineal múltiple clásica.....	22
1.9.4 Regresión lineal múltiple inversa.....	25
1.9.5 Análisis de componentes principales (PCA).....	26
1.9.6 Regresión por cuadrados mínimos parciales, PLSR.	28
1.9.7 Validación.	32
CAPÍTULO II. OBJETIVOS E HIPÓTESIS.....	33
2.1 Objetivo general.	33
2.2 Objetivos específicos	33
2.3 Hipótesis	33

CAPÍTULO III. PARTE EXPERIMENTAL.....	34
3.1 Reactivos y materiales	34
3.2 Instrumentación.....	35
3.3 Software	36
3.4 Procedimiento experimental	36
3.4.1 Preparación de las optomembranas.....	36
3.4.2 Sistema experimental de agitación.	37
3.4.3 Medición del espesor, diámetro y peso de la optomembrana.	37
3.4.4 Evaluación de la formación del complejo MPAN ⁿ⁺ con el pH.....	38
3.4.5 Evaluación del tiempo de detección del polímero.	38
3.4.6 Evaluación de la respuesta de la optomembrana en función de la concentración del catión metálico.....	38
3.4.7 Evaluación del efecto de la luz natural en la estabilidad del complejo MPAN ⁿ⁺	39
3.4.8 Evaluación de la reversibilidad de la optomembrana.	39
3.5 Construcción del modelo de calibración.....	40
3.6 Tratamiento de muestras para la evaluación del modelo de calibración.....	41
CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	42
4.1 Preparación de la película polimérica	42
4.1.1 Soporte polimérico	42
4.1.2 Selección del plastificante	44
4.2 Caracterización de la película polimérica	47
4.2.1 Características físicas de la optomembrana de CTA – TEHP – PAN.....	47
4.2.2 Caracterización por espectroscopía ultravioleta – visible	49
4.2.3 Caracterización por espectroscopía infrarrojo	49
4.3 Factores experimentales del proceso de detección	51
4.4 Efecto del pH en la detección de cationes metálicos	53
4.4.1 Efecto del pH en la detección de Pb(II)	54
4.4.2 Efecto del pH en la detección de Cu(II).....	56
4.4.3 Efecto del pH en la detección de Zn(II).....	58
4.5 Tiempo de detección de cationes metálicos	60
4.6 Respuesta de la optomembrana a la concentración de los cationes metálicos	62
4.7 Durabilidad de la señal analítica en la optomembrana	64
4.7.1 Señal analítica en ausencia de luz natural	64
4.7.1.1 Cobre.....	64
4.7.1.2 Plomo.....	65
4.7.1.3 Zinc.....	66
4.7.2 Señal analítica en presencia de luz natural.....	67
4.7.2.1 Cobre	67
4.7.2.2 Plomo.....	67

4.7.2.3 Zinc.....	68
4.8 Reversibilidad de la señal analítica en la optomembrana	69
4.8.1 Cobre.....	69
4.8.2 Plomo.....	70
4.8.3 Zinc.....	71
4.9 Modelo de calibración.....	72
4.9.1 Análisis de componentes principales, PCA	75
4.9.2 Regresión por mínimos cuadrados parciales (PLSR) para Cu(II)	78
4.9.3 Regresión por mínimos cuadrados parciales (PLSR) para Zn(II)	80
4.9.4 Regresión por mínimos cuadrados parciales (PLSR) para Pb(II)	83
4.10 Evaluación de la predicción de muestras	86
4.10.1 Características de la muestra de agua de estanque	86
4.10.2 Resultados de la predicción de concentraciones de las muestras analizadas	87
4.11 Evaluación de la selectividad de la membrana	89
CAPÍTULO V. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	90
5.1 Conclusiones	90
5.2 Perspectivas	91
CAPÍTULO VI. BIBLIOGRAFÍA	94
CAPÍTULO VII. ANEXO	99
7.1 Deducción de las ecuaciones de respuesta de las membranas ópticas a especies catiónicas.....	99
7.2 Ecuaciones y equilibrios químicos para la construcción de los diagramas de fracción de especie en función del pH para Cu(II).....	104
7.3 Ecuaciones y equilibrios químicos para la construcción de los diagramas de fracción de especie en función del pH para Zn(II).....	110
7.4 Ecuaciones y equilibrios químicos para la construcción de los diagramas de fracción de especie en función del pH para Pb(II).....	113
7.5 Propiedades físicas de algunos esteres de celulosa empleados en la obtención de películas delgadas.	115

ABREVIATURAS

AAS	Espectroscopia de absorción atómica, del inglés absorption atomic spectroscopy.
ACDA	Ácido 2-amino-ciclopenteno-1-ditiocarboxílico.
ANN	Redes neuronales artificiales, del inglés artificial neural network.
ASV	Voltamperometría de redisolución anódica, del inglés anodic stripping voltammetry.
AUTOWFA	Análisis automático por ventana de factores, del inglés automatic window factor analysis.
Br – PADAP	2-(5-bromo-2-piridilazo)-5-(dietilamino)fenol.
CA	Acetato de celulosa, del inglés cellulose acetate.
CAB	Acetato butirato de celulosa, del inglés cellulose acetate butyrate.
CAH	Acetato hidrogenftalato de celulosa, del inglés cellulose acetate hydrogenphthalate.
CAP	Acetato propionato de celulosa, del inglés cellulose acetate propionate.
CPC	Cloruro de N – cetilpiridinio.
CLS	Mínimos cuadrados clásicos, del inglés classical least squares.
CTA	Triacetato de celulosa, del inglés cellulose triacetate.
DBBP	Fosfonato de butil dibutilo, del inglés dibutyl butyl phosphonate.
DBzDA18C6	1,10-dibenzo-1,10-diaza-18-corona-6.
DAO	Bis-(2-etilhexil) adipato, del inglés bis(2-ethylhexyl)adipate.
EDTA	Ácido etilendiamintetracético, del inglés ethylenediamine tetraacetic acid.
EFA	Análisis de factores evolutivos, del inglés evolving factor analysis.
ETH 2411	2-amino-4-(octadecanoilamino) azobenceno.
ETH 5315	4-(octadecilamino) azobenceno.
FT – IR	Infrarrojo por transformada de Fourier, del inglés Fourier transform – infrared.
GRAM	Método de aniquilación de rango generalizado, del inglés generalized rank annihilation method.
H2DSALPTE	1,2-di(o-salicilaldiminofeniltio)etano.
HCA	Análisis jerárquico de clúster, del inglés hierarchical cluster analysis.
HMS	Sílice mesoporosa hexagonal, del inglés hexagonal mesoporous silica.
ICP – AES	Espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado por inducción, del inglés inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy.
ICP – MS	Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente, del inglés inductively coupled plasma mass spectrometry.
ILS	Mínimos cuadrados inversos, del inglés inverse least squares.
ITTFA	Análisis de factores de transformación iterativa por objetivo, del inglés iterative target transformation factor analysis.
MCLG	Nivel máximo sugerido de contaminación, del inglés maximum contaminant level goal.
MCR – ALS	Resolución multivariable de curvas alternando el algoritmo de mínimos cuadrados, del inglés multivariate curve resolution by alternating the least squares approach.
MES	Ácido 2-(N-morfolin)etanosulfónico, del inglés 2-(N-morpholino)ethanesulfonic acid.
MLR	Regresión lineal múltiple, del inglés multiple linear regression.
MSECV	Cuadrado medio del error por validación cruzada, del inglés mean squared error of cross – validation.
MSEP	Cuadrado medio del error de la predicción, del inglés mean squared error of prediction.
MTOA	Metiltriocetilamonio, del inglés methyltrioctylammonium.
NAS	Señal neta del analito, del inglés net analyte signal.
Na – TBP	Tetrafenilborato de sodio, del inglés sodium tetraphenylborate.

NIPALS	Mínimos cuadrados parciales iterativos no lineales, del inglés non – linear iterative partial least squares.
NOM	Norma oficial mexicana.
NMX	Norma mexicana.
NPOE	2-nitrofenil octil éter, del inglés 2-nitrophenyl octyl ether.
OPA	Análisis de proyección ortogonal, del inglés orthogonal projection analysis.
PAN	1-(2-piridilazo)-2-naftol, del inglés 1-(2- pyridylazo)-2-naphthol.
PAR	4-(2-piridilazo)-2-resorcinol, del inglés 4-(2-pyridylazo)resorcinol.
PARAFAC	Análisis de factores paralelos, del inglés parallel factor analysis.
PC	Componente principal, del inglés principal component.
PCA	Análisis por componentes principales, del inglés Principal Component Analysis.
PCA – LLS	Análisis por componentes principales y mínimos cuadrados locales, del inglés principal component analysis – local least square.
PLS	Mínimos cuadrados parciales, del inglés partial least square.
PLS – DA	Mínimos cuadrados parciales y análisis de discriminante, del inglés partial least square discriminate analysis).
ppm	Partes por millón.
PRESS	Suma de cuadrados del error residual predicho, del inglés predicted residual error sum of squares).
PTCPB	Tetraquis-(4-clorofenil)borato de potasio, del inglés potassium tetrakis-(4-chlorophenyl)borate.
PVC	Cloruro de polivinilo, del inglés polyvinyl chloride.
QSAR	Relación cuantitativa estructura – actividad, del inglés quantitative structure – activity relationship.
QSPR	Relación cuantitativa estructura – propiedad, del inglés quantitative structure – property relationship.
RAFA	Análisis de factores por aniquilación de rango, del inglés rank annihilation factor analysis.
RBF – PLS	Funciones de base radial y mínimos cuadrados parciales, del inglés radial basis functions – partial least squares.
RMSEP	Raíz cuadrada del cuadrado medio del error de la predicción, del inglés root mean squared error of prediction.
SFA	Análisis de factores por sub – ventanas, del inglés sub – window factor analysis.
SIMCA	Modelado suave independiente por analogía de clases, del inglés soft independent modeling of class analogy.
TBEP	Fosfato de tris(2-butoxietilo), del inglés Tris(2-butoxyethyl)phosphate.
TBP	Fosfato de tributilo, del inglés tributyl phosphate.
TEHP	Fosfato de tris(2-etilhexilo), del inglés tris(2-ethylhexyl)phosphate.
TIMP	Difosfonato de tetraisopropilmetileno, del inglés tetraisopropyl methylene biphosphonate.
TMAC	Cloruro de N-trimetoxisililpropil-N,N,N-trimetilamonio.
TOPO	Óxido de tri-n-octilfosfina, del inglés tri-n-octyl phosphine oxide.
TRIS	Tri(hidroximetil)aminometano, del inglés tris(hydroxymethyl)aminomethane.
UV	Ultravioleta.
WFA	Análisis de factores de ventana, del inglés window factor analysis.

RESUMEN

En el presente trabajo se llevó a cabo la obtención de una optomembrana polimérica con el objetivo de utilizarla como sensor colorimétrico y cuantificar simultáneamente la presencia de tres cationes metálicos.

Se estudiaron los diferentes factores físicos y químicos que influyen en el proceso de detección de los analitos como: el volumen de la muestra, la concentración del catión metálico, la cantidad de membrana y el pH de la disolución. Se evaluó la reversibilidad y la durabilidad de la señal analítica obtenida en la placa polimérica.

La calibración simultánea para tres cationes metálicos se realizó con un diseño experimental central compuesto para cinco niveles y tres factores experimentales. La construcción del modelo de calibración se llevó a cabo a partir de la información obtenida de los espectros UV – Visible del polímero expuestos a las diferentes disoluciones de los experimentos planteados. Para cada metal estudiado se emplea un pre – tratamiento matemático a la misma información con el objetivo de extraer la información más útil en la calibración.

El poder de predicción del modelo de calibración para cada uno de los cationes metálicos estudiados en este trabajo experimental se evaluó contemplando dos matrices diferentes de agua.

INTRODUCCION

La producción a gran escala de una gran variedad de compuestos químicos ha incrementado la presencia de estos compuestos en diferentes matrices causando un deterioro global de la naturaleza. Dentro de estos contaminantes, los iones metálicos presentan una alta toxicidad para la salud humana y el medio ambiente, de ahí la importancia en determinar su presencia y concentración.

La cuantificación de iones metálicos a nivel de traza en agua es de alta importancia desde el punto de vista ecotoxicológico y biológico, algunos de ellos como hierro (Fe), manganeso (Mn), cobalto (Co), níquel (Ni), cobre (Cu), zinc (Zn) y Molibdeno (Mo) son nutrientes y tienen un papel esencial en la actividad enzimática para plantas y animales; otros como arsénico (As), cadmio (Cd), mercurio (Hg) y plomo (Pb) son altamente tóxicos. Curiosamente algunos de los metales del primer grupo pueden exhibir una cierta toxicidad en niveles elevados de concentración (Ni, Cu o Zn), de ahí una alta importancia en el monitoreo de estos elementos¹.

La determinación de la especiación in situ del ion metálico ya sea como una entidad química libre, complejada o solvatada representa una herramienta altamente confiable para la evaluación de la biodisponibilidad y el impacto de la toxicidad de estos contaminantes metálicos en las matrices ambientales. Las metodologías experimentales que permiten la medición de este tipo de parámetros se basan en técnicas a través de membranas, como dispositivos de preconcentración en una primera etapa y técnicas espectroscópicas para la cuantificación.

El desarrollo de sensores químicos – ópticos, óptodos, que han sido diseñados para la identificación y cuantificación de iones metálicos han adquirido una relevante importancia dada su excelente simplicidad, bajo costo, rapidez y miniaturización del dispositivo de análisis, lo cual permitiría la evaluación in situ del contaminante de interés y la reducción de la cantidad de análisis de rutina. Estos dispositivos consisten básicamente de complejos coloridos, agentes redox inmovilizados en una matriz polimérica orgánica o híbrida.

Algunos de los dispositivos reportados en la literatura presentan límites de detección comparables con metodologías en las que se utiliza técnicas analíticas avanzadas como espectroscopia de absorción atómica de flama o de emisión de plasma acoplado.

CAPITULO I

MARCO TEÓRICO

1.1 Problemática social.

La producción a gran escala de una amplia variedad de compuestos químicos y su posterior descarga a los ecosistemas naturales ha provocado el deterioro global de la calidad ambiental de estas zonas. Entre estas especies químicas están los metales en medios acuosos, los cuales son altamente tóxicos y representan una amenaza seria para la salud humana y causa importante de catástrofes ambientales^{1, 2}.

1.2 Metales. Importancia.

1.2.1 Plomo.

El plomo es uno de los primeros metales conocidos por el hombre. Su historia se remonta al 6400 a. de C. en un asentamiento neolítico situado en la parte central de la moderna Turquía. Aun cuando no se encuentra nativo, la facilidad con la que puede obtenerse de sus minerales (principalmente galena PbS), por simple reducción con carbón, explica el uso históricamente temprano de este metal^{3, 4}.

Históricamente, los compuestos de plomo están asociados al descubrimiento o producción de diversos eventos significativos cruciales para la tecnología moderna. Las propiedades rectificadoras se descubrieron en los puntos de contacto entre un metal y la galena por F. Braun en 1874. En 1901 J. C. Bose detectó una onda electromagnética usando galena, un evento clave para el desarrollo de la radio. Los detectores de infrarrojo hechos de calcogenuros de plomo (éstos son sulfuros, selenuros y telurios) representó un avance importante en la tecnología infrarroja, por ejemplo, para la visión nocturna y en las técnicas analíticas espectroscópicas ampliamente conocidas por los químicos. Los calcogenuros de plomo también se caracterizan por presentar un *bandgap* pequeño, cuyo cambio depende del tamaño de los cristales cubriendo un amplio intervalo espectral, un efecto llamado confinamiento cuántico, el cual es básico para dispositivos como los transistores de efecto de campo, celdas solares y fotodetectores³.

La vasta producción y consumo de plomo continua hasta la actualidad, más de tres cuartos partes del consumo mundial de plomo corresponden a la fabricación de baterías de plomo – ácido para vehículos de motor. Sin embargo, este metal también se utiliza en muchos otros productos, como pigmentos, pinturas, material de soldadura, vidrieras, vajillas de cristal, municiones, esmaltes cerámicos, artículos de joyería y juguetes, así como en algunos productos cosméticos y medicamentos tradicionales^{3, 5}.

El plomo es un metal tóxico presente de forma natural en la corteza terrestre. Su uso generalizado ha dado lugar en muchas partes del mundo a una importante contaminación del medio ambiente, un nivel considerable de exposición humana y graves problemas de salud pública⁵.

Entre las principales fuentes de contaminación ambiental destacan la explotación minera, la metalurgia, las actividades de fabricación y reciclaje y, en algunos países, el uso persistente de pinturas y gasolinas con plomo. También puede contener plomo el agua potable canalizada a través de tuberías de plomo o con soldadura a base de este metal. En la actualidad, buena parte del plomo comercializado en los mercados mundiales se obtiene por medio del reciclaje⁵.

El plomo se acumula en el cerebro, hígado, riñones, huesos y dientes e interfiere con varios procesos, generando efectos neurotóxicos con una amplia cantidad de síntomas. Los niños de corta edad son especialmente vulnerables a los efectos tóxicos del plomo, que puede tener consecuencias graves y permanentes en su salud, afectando en particular al desarrollo del cerebro y del sistema nervioso. El plomo también causa daños duraderos en los adultos, por ejemplo, aumentando el riesgo de hipertensión arterial y de lesiones renales. En las embarazadas, la exposición a concentraciones elevadas de plomo puede ser causa de aborto natural, muerte fetal, parto prematuro y bajo peso al nacer, y provocar malformaciones leves en el feto^{3,5}.

No existe un nivel de concentración de plomo en sangre que pueda considerarse exento de riesgo. Sí se ha confirmado, en cambio, que cuanto mayor es el nivel de exposición a este metal, más aumentan la diversidad y la gravedad de los síntomas y efectos a él asociados. Incluso las concentraciones en sangre que no superan los 5 µg dL –nivel hasta hace poco considerado seguro– pueden entrañar una disminución de la inteligencia del niño, así como problemas de comportamiento y dificultades de aprendizaje⁵.

Afortunadamente, el envenenamiento con plomo puede ser tratado con agentes quelantes (típico EDTA), empleando su gran afinidad hacia los metales pesados para formar complejos que pueden ser expulsados del cuerpo humano. Desgraciadamente, se ha estimado que, al ritmo actual de extracción (4.95 millones de toneladas en 2015 y 4.82 millones de toneladas en 2016, con una reserva mundial de 88 millones de toneladas), la dependencia que hemos tenido hacia este metal por miles de años no durará más de cuatro décadas. Una visión más positiva de esta situación radica en el desarrollo y generación de un renovado interés en el reciclaje y pujante progreso de la tecnología de celdas de combustible^{3,6}.

1.2.2 Cobre

El cobre es de color rojo brillante, cuando se calienta adquiere reflejos azul o verde. Es blando, dúctil y maleable, resistente a la corrosión, y conductor de la electricidad y el calor. Por ello, el cobre es vital en múltiples aplicaciones domésticas, industriales y de alta tecnología como los semiconductores presentes en microprocesadores^{4,7,8}.

El cobre fue uno de los metales extraídos y utilizados por la humanidad, y con él se han realizado notables avances para el desarrollo de la civilización. Las primeras monedas y ornamentos de cobre se elaboraron en 8000 a. de C., y a partir del 5500 a. de C. la construcción de herramientas de cobre ayudó a la humanidad a dejar la era de piedra. La aleación entre el cobre y el estaño marco el inicio de la edad de bronce alrededor del 3000 a. de C.

El cobre también tiene una importancia primordial en los procesos biológicos debido a las propiedades químicas que posee. Mucha de la versatilidad química de este metal se refleja en la capacidad para participar y llevar a cabo tres diferentes procesos: como catalizador ácido de Lewis (en reacciones como la cicloadición azida – alquino catalizada por cobre en química click, síntesis de péptidos cíclicos como la ciclosporina A y la gramicidina S) y en las reacciones de transferencia de un electrón (presente en la enzima glucosa oxidasa en el proceso de respiración celular, en otras enzimas como la superóxido dismutasa y la tirosinasa) y dos electrones (en reacciones de acoplamiento popularizadas en principio por Heck, Negishi y Suzuki). Como catalizador el cobre produce rendimientos aceptables en condiciones de reacción medias y es medianamente resistente al envenenamiento que podría sufrir otro tipo de catalizadores, es una opción alterna al paladio⁸.

1.2.3 Zinc

No se tiene con certeza quien descubrió el zinc, pero lo que sí se sabe es que se utiliza desde los primeros años de existencia de las grandes civilizaciones, el imperio romano mezclaba las menas de zinc con carbón vegetal y cobre para producir latón. Su volatilidad, impidió que fuera aislado hasta la edad media, y probablemente fue obtenido por primera vez en la India; sin embargo, se cree que fue China quien lo explotó comercialmente. Entre los químicos, no recibió mucha atención hasta el siglo XVIII, pero desde ese momento se volvió muy importante dado que el zinc protege innumerables toneladas de hierro a través de la formación de un óxido, también en los cátodos de zinc – carbón para baterías alcalinas, los óxidos de este metal encontraron un rol importante en los protectores solares, mientras que el cloruro de zinc es utilizado junto con el cloruro de amonio como soluciones de fluxado en soldadura⁹.

Las aplicaciones de los compuestos de organozinc van desde la protección de documentos históricos de su degradación al tratarlos con vapores de dietilzinc al uso de derivados de organozinc en reacciones de acoplamiento cruzado. Los compuestos de organozinc trabajan en condiciones moderadas de reacción y son más selectivos que los populares reactivos de Grignard a base de magnesio⁹.

1.3 Métodos instrumentales clásicos para la detección de metales.

Entre los métodos instrumentales más comunes que se utilizan para determinar y cuantificar este tipo de especies metálicas son la espectroscopia de absorción atómica (AAS, por sus siglas en inglés), espectrometría de masas de plasma acoplado inductivamente (ICP – MS, por sus siglas en inglés), espectrometría de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP – AES, por sus siglas en inglés), voltamperometría de redisolución anódica (ASV, por sus siglas en inglés), los cuales presentan una excelente sensibilidad pero presentan un alto costo económico para su operación y mantenimiento, condiciones experimentales controladas y una buena preparación de muestra, por lo que el análisis de rutina de una gran cantidad de muestras muchas veces no es viable económicamente^{10, 11}.

1.4 Normatividad para la regulación de iones metálicos en agua.

La norma mexicana NMX – AA – 051 contempla la importancia de los efectos que pueden tener la presencia de los iones metálicos sobre la salud humana en últimos términos: “Los efectos de los metales que se encuentran en las aguas naturales, potables y residuales sobre la salud humana, pueden ir desde el intervalo de benéficos, causantes de problemas hasta tóxicos, esto es, dependiendo de su concentración, por lo que su cuantificación en cuerpos de agua es importante. Algunos metales son esenciales, otros pueden afectar adversamente a los consumidores de agua, sistemas de tratamiento de aguas residuales y cuerpos de agua receptores”¹².

Tanto para agua de uso público urbano como para la protección de vida acuática, la NOM – 001 – ECOL – 1996 establece los límites máximos permisibles en mg L⁻¹ para algunos metales. De interés particular para este trabajo se citan los límites máximos permisibles para el cobre, plomo y zinc en la tabla 1.1¹³.

Tabla 1.1. Límites máximos permisibles para Cu(II), Pb(II) y Zn(II) para agua de uso público de acuerdo con NOM – 001 – ECOL – 1996.

Catión metálico	Promedio diario mg L ⁻¹	Promedio mensual mg L ⁻¹
Cu(II)	6.0	4.0
Pb(II)	0.4	0.2
Zn(II)	20	10

La EPA también establece límites máximos de contaminación en agua potable para algunos compuestos tanto orgánicos como inorgánicos y contaminantes biológicos considerados como de alto riesgo para la salud humana, de interés particular, en la tabla 1.2 se presentan los límites para Pb(II) y Cu(II) en mg L⁻¹ (ppm)¹⁴.

Tabla 1.2. Límites máximos permisibles para Cu(II), Pb(II) y Zn(II) en agua potable por la EPA.

Catión metálico	MCLG mg L ⁻¹
Pb(II)	0
Cu(II)	1.3
Zn(II)	5.0

1.5 Sensores químicos ópticos.

Contrariamente a los métodos instrumentales clásicos de detección de metales anteriormente mencionados, en los últimos años se han reportado la síntesis de sensores químicos ópticos (óptodos) para la detección de metales en medios acuosos, los cuales presentan ventajas como la simplicidad, rapidez, bajo costo, sensibilidad, selectividad y facilidad de automatización y adaptación a dispositivos de monitoreo continuo e *in situ* de mínima interferencia al ecosistema en estudio¹¹.

Los sensores ópticos se definen como materiales compactos capaces de responder con sensibilidad y selectividad a la presencia de iones metálicos, generando información óptica. Si los efectos y la información que se generan sobre el material son reversibles se dice que el material es un sensor, por el contrario, si los efectos son irreversibles el material es una sonda (*probe* en inglés). Los sensores y sondas para metales por lo general son películas poliméricas plastificadas o membranas delgadas dopadas de un ionóforo, compuestos fluorescentes, enzimas, agentes cromogénicos que reaccionan con el analito (por lo general cationes metálicos, aniones o moléculas neutras) para producir un cambio en las propiedades ópticas del material (color, fluorescencia, índice de refracción) y cuya detección es por lo general de tipo químico. A pesar de la amplia variedad de reactivos selectivos, algunos de los indicadores ópticos reaccionan con más de un ion metálico, por lo que la selectividad se puede ajustar con un pH adecuado. Para los indicadores con selectividad limitada, es posible co-inmovilizar agentes enmascarantes como el fluoruro para eliminar las interferencias no deseadas por la presencia de otros iones metálicos, inclusive algunos dispositivos contienen agentes reductores para convertir al analito a través de un proceso redox en especies más afines al detector químico. La respuesta óptica de los sensores se puede interpretar por diversos métodos espectroscópicos como la espectroscopia ultravioleta – visible, infrarrojo o de fluorescencia. Los sensores se pueden presentar en una diversidad considerable de dispositivos en forma de tiras desechables, adaptados a fibras ópticas o dispositivos capilares entre otros. Además, el uso de indicadores específicos y la posibilidad de abarcar un espectro amplio de longitudes de onda junto con el uso de técnicas de análisis multivariable mejoran la calidad de los resultados^{15, 16}. Algunos ejemplos de sensores poliméricos ópticos reportados en la literatura se presentan en la tabla 1.3.

Tabla 1.3. Ejemplos de optodos, parámetros de operación y cationes metálicos detectados reportados en la literatura.

Polímero soporte	Aditivos	Indicador	Ion metálico	pH	Intervalo lineal	Límite de detección	Tiempo de detección (min)	λ de detección cambio de color	Fuente bibliográfica
PVC	NPOE, Aliquat 336	Cromoazurol S	Al (III)	5.5	0.2 – 5.0 ppm	0.066 ppm	5 – 7	598 nm NO REPORTA	17
CTA	NO PRESENTA	4 – hidroxisalofen	Cd (II)	6.2	1X10 ⁻⁶ – 5X10 ⁻² M	5.3X10 ⁻⁷ M	< 5	431 nm Incoloro – amarillo	16
CTA	TEHP	PAN	Cd (II)	7.5	10 – 500 ngmL ⁻¹	No reporta	150	553 nm Amarillo-rojo violeta	1
CTA	NO PRESENTA	ACDA	Cd (II)	6.8	3X10 ⁻⁶ – 3.4X10 ⁻⁴ M	2.6X10 ⁻⁶ M 0.2µg/mL	6	430 nm NO REPORTA	18
CTA	NO PRESENTA	Derivado halogenado de una cromona.	Cu (II)	6	7X10 ⁻⁷ – 1X10 ⁻⁴ M	2.5X10 ⁻⁷ M	2	550 nm NO REPORTA	10
CTA	NO PRESENTA	Ditizona	Cu (II)	2	0.83 – 16.28 µmol	0.2µmolL ⁻¹	5 – 8	611 nm Verde-rojo	19
CTA	CPC	PAR	Ga(III)	7	1.80 – 25.0 µM	0.54 µM	8 – 10	503 nm Naranja – rojo	20
CTA	NO PRESENTA	4 – hidroxisalofen	Hg(II)	6	1X10 ⁻⁶ – 1X10 ⁻² molL ⁻¹	1.3x10 ⁻³ M 0.02µg/mL	6	429 nm Blanco – naranja	21
CTA	CPC	Indigo carmin	Hg(II)	9	24 – 468 µM	7.2 µM	8 – 10	669.5 nm NO REPORTA	22
CTA	TEHP	Derivado de rodamina 6G	Hg(II)	7.5	10 – 5000 ng/mL	1.3 ng/mL	20	535 nm Blanco – rosa	23
PVC	TBP	H ₂ DSALPTE	Ni(II)	6	1X10 ⁻⁵ – 5X10 ⁻³ M	8.51X10 ⁻⁶ M	7 – 12	443 nm Amarillo – verde	24
PVC	TOPO Na – TBP	PAN	UO ₂ ²⁺	5.5	1X10 ⁻⁶ – 1.5X10 ⁻⁴ M	8.2X10 ⁻⁷ M	5 – 8	584 nm NO REPORTA	11
PVC	NPOE, NaTPB DBzDA18C6	PAN	Cu(II) Pb(II)	5	Cu(II) 5X10 ⁻⁷ – 5X10 ⁻⁵ M Pb(II) 1X10 ⁻⁸ – 5X10 ⁻⁵ M	Cu(II) 3.2X10 ⁻⁷ M Pb(II) 1X10 ⁻⁸ M	20	Cu(II) 530 nm Pb(II) 467 nm	25
HMS	TMAC	PAR	Cu(II)	12	1.6 – 9.6 ppb	0.081 ppb	1	510 nm Morado - amarillo	26
PVC	TOA	Violeta de pirocatecol	Cu(II)	6	1 – 100 µM 64ppb – 6.4ppm	No reporta	10	740 nm Amarillo - verde	27
CTA	MTOA	Torino	Th(IV)	2.8	6.46X10 ⁻⁶ – 9.91X10 ⁻⁵ M	1.85X10 ⁻⁶ M	7	554 nm	28
PVC	2 – NPOE	PAN	Hg(II)	5.5	2 – 200 mgL ⁻¹ (10 ⁻⁵ M – 10 ⁻³ M)	0.19 mg L ⁻¹	NO REPORTA	560 nm NO REPORTA	29
PVC	KSCN	Aliquat 336	Co(II)	5.0	1.00X10 ⁻⁶ – 1.00X10 ⁻³ M	6.10X10 ⁻⁷ M	5	625 nm	30
PVC	DAO PTCB	MMT, derivado fluorescente de un tiazol - triazol	Ni(II)	6.0	1.0X10 ⁻⁹ – 4.4X10 ⁻³ M	8.5X10 ⁻¹⁰ M	6 horas	384 nm (excitación) 502 nm (emisión) NO REPORTA	31

1.5.1 Polímeros soporte: CTA, PVC y nafión.

El soporte es considerado como inerte químicamente e impermeable a todas las especies en cuestión. Los polímeros más comúnmente utilizados como soporte en sensores ópticos son el nafión, cloruro de polivinilo (PVC) y derivados de la celulosa tales como la acetilcelulosa. Una gran ventaja que estos polímeros ofrecen es su transparencia^{20, 24}.

El triacetato de celulosa es un polímero polar, altamente cristalino, que presenta grupos acetilo e hidroxilo capaces de formar enlaces de hidrógeno altamente orientados. A diferencia del CTA, el enlace C – Cl en el PVC es relativamente polar, por lo que las fuerzas de dispersión no específicas dominan las interacciones intermoleculares. Como consecuencia de ello, el PVC es un polímero amorfo con un grado de cristalinidad bajo, mientras que el CTA es altamente cristalino³².

El CTA tiene cierta tendencia a hidratarse y es susceptible a la hidrólisis a valores de pH extremos, tanto ácidos como alcalinos, debido a la presencia de los enlaces éster en su estructura química. Su polaridad y naturaleza cristalina no favorece la compatibilidad química en altas concentraciones con agentes acarreadores no polares e hidrofóbicos. El PVC no presenta tendencia a hidratarse^{32, 33}. La excelente resistencia mecánica del CTA es principalmente atribuida a su alto grado de cristalinidad³². Las estructuras químicas de los soportes poliméricos más comúnmente utilizadas en la elaboración de optodos se presentan en la figura 1.1.

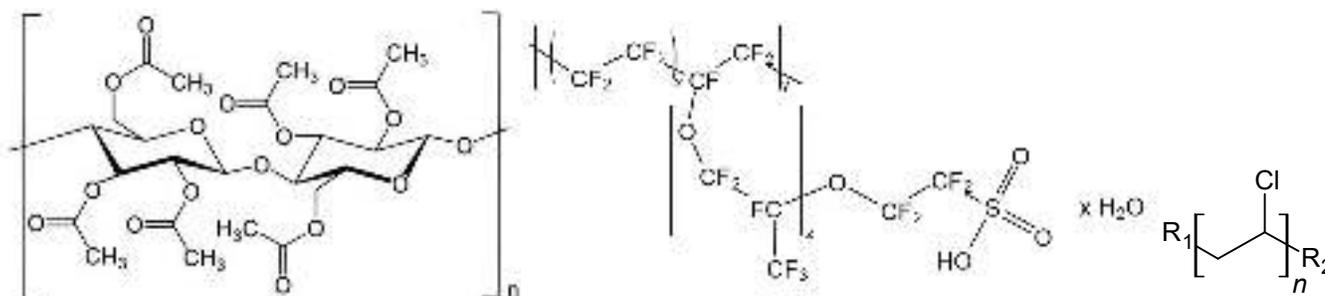


Figura 1.1. Estructuras químicas del CTA, nafión y PVC.

1.5.2 Indicadores metalocrómicos (PAN).

Históricamente, los iones metálicos se han determinado haciendo uso de indicadores, los cuales llevan a cabo una reacción de quelación con éstos, que se refleja en un cambio de color. Esta reacción está acompañada por un cambio en la absorbancia o fluorescencia de los agentes quelantes, generando una banda espectral que aparece y otra que desaparece, más que un cambio en la intensidad de una banda. En otras palabras, un indicador actúa como un transductor para especies químicas que no pueden ser determinadas directamente por medios ópticos. Esto lleva a una importante implicación referente a la formación de los complejos, ya que es la concentración de estos complejos la que se cuantifica y no la del analito¹⁵.

Aunque muchos de los atributos químicos de los indicadores son muy bien conocidos, muchos de ellos no son adecuados en las tareas de detección. Por ejemplo, algunos de los indicadores no pueden ser empleados en los sensores químicos ópticos debido a las longitudes de onda poco favorables para propósitos analíticos, la solubilidad en agua, la pobre fotoestabilidad, la baja absorptividad molar, la necesidad de reactivos auxiliares como bases o ácidos fuertes o la insuficiente pureza en la cual se presentan para aplicaciones de detección. Muchos de ellos se enlazan irreversiblemente o solo en pH extremos por lo que no se pueden aplicar en la detección continua a pH cerca de la neutralidad. Sin embargo, la desventaja más importante radica en la falta de un “indicador universal” de iones, por lo

que se requiere uno para cada ion, por ende, una longitud de onda distinta, lo cual complica el diseño de instrumentos de campo portátiles¹⁵.

Los colorantes orgánicos y los indicadores metalocrómicos que se utilizan en la determinación espectrofotométrica de varios metales, juegan un papel importante en el diseño de los sensores poliméricos. Se han reportado trabajos con 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN), violeta de pirocatecol, calceína, amarillo lucifer, ditizona, 4-(2-piridilazo)-resorcinol (PAR), aluminón, rodamina 6G, batocuproína, 8-hidroxiquinoleína y derivados, 4-hidroxisalofen entre otros^{19, 20}. En la figura 1.2 se muestran las estructuras químicas de algunos indicadores empleados en óptodos.

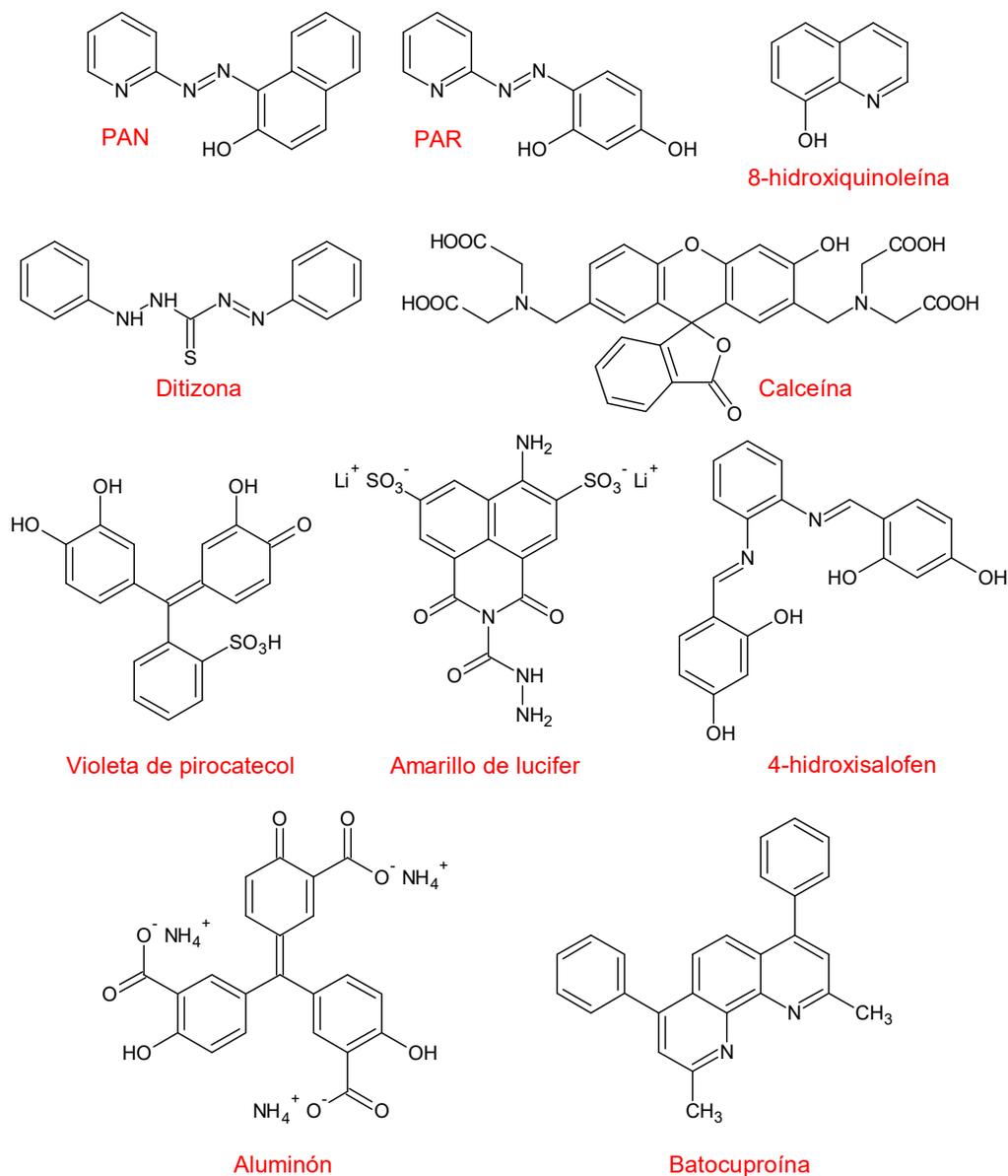


Figura 1.2. Estructuras químicas de algunos indicadores empleados en optomembranas.

Entre 1915 y 1918 Tschitschibabin reportó la síntesis de compuestos del tipo o-hidroxilos. Liu encontró que uno de ellos, el 1-(2-piridilazo)-2-naftol, forma quelatos con algunos metales pesados, ofreciendo la posibilidad de utilizar este colorante con propósitos analíticos. Este colorante fue sintetizado por acoplamiento del 2-naftol con piridil diazotato de sodio en alcohol absoluto y con un ligero burbujeo de dióxido de carbono³².

El 1-(2-piridilazo)-2-naftol, PAN, es un colorante azoico quelante no selectivo, muy conocido por ser un indicador metalocrómico en las titulaciones complejométricas y frecuentemente usado como reactivo colorimétrico para la determinación cuantitativa y cualitativa de una gran variedad de iones metálicos^{25, 33-35}. Es un compuesto sólido amorfo de color naranja rojizo, muy estable en estado sólido y preferentemente se conserva en recipientes cerrados de color ámbar durante años, casi insoluble en agua (1.58×10^{-6} M en agua pura por extrapolación polinomial), ligeramente soluble en ácidos fuertes y soluciones alcalinas y soluble en diversos disolventes orgánicos en los cuales se producen soluciones de color amarillo. Este colorante se caracteriza por su alta sensibilidad, la estabilidad de sus complejos y los cambios de color característicos que se producen en la quelación de iones metálicos, por lo que, tanto las soluciones del PAN, como la de sus complejos son estables y útiles en mediciones cuantitativas^{32, 34-36}.

En sensores ópticos de membrana, el PAN se emplea como un cromo – ionóforo debido a su capacidad para formar complejos coloridos con metales de transición y una compatibilidad aceptable en los polímeros de soporte más comunes²⁵.

Las reacciones de formación de complejos del PAN con iones metálicos son dependientes del pH de la solución debido a que el PAN es un “anfólito” orgánico que en medios ácidos puede atraer fácilmente un protón al N del anillo de piridina mientras que en medio básico el protón del grupo hidroxilo se puede disociar fácilmente, los valores de pKa son de 2.9 y 11.2. Estas disociaciones también originan un cambio de color, como se ilustra en la figura 1.3^{25, 34, 37}.

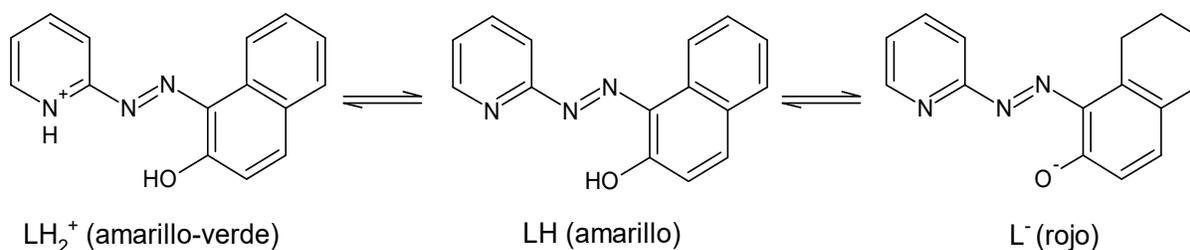


Figura 1.3. Equilibrio ácido – base del PAN.

El PAN, 1-(2-piridilazo)-2-naftol, forma varios quelatos metálicos coloridos y su estabilidad se ve muy afectada por la acidez. Los quelatos de PAN se pueden obtener fácilmente al adicionar unas cuantas gotas de una solución del colorante en metanol a soluciones acuosas de metales pesados. Entre los metales que reaccionan con el PAN, la mayoría forma quelatos de tonalidades rojizas, mientras que para el cobalto y el paladio forman quelatos de tonalidades verdosas, mientras que los metales alcalinos y alcalinotérreos no forman quelatos coloridos. Es frecuente encontrarlo como indicador en titulaciones complejométricas de zinc, cobre, cadmio³². La reacción general de formación de quelatos con PAN se muestra en la figura 1.4.

En la reacción de quelación entre el PAN y algún ion metálico como el cobre(II), se forman dos quelatos de cinco elementos, donde el átomo de nitrógeno más separado del anillo de piridina, el nitrógeno del heterociclo y el grupo hidroxilo están involucrados en la formación del anillo de cinco miembros³⁸.

Se ha estudiado el efecto de los agentes enmascarantes en la formación de quelatos coloridos. Entre los casos estudiados está el de EDTA, el cual inhibe la formación de complejos entre cualquier ion metálico y el PAN. El fluoruro y el citrato inhiben la reacción con PAN para metales como fierro, bismuto y torio. En presencia de cianuro únicamente el bismuto y el plomo reacciona con el colorante³².

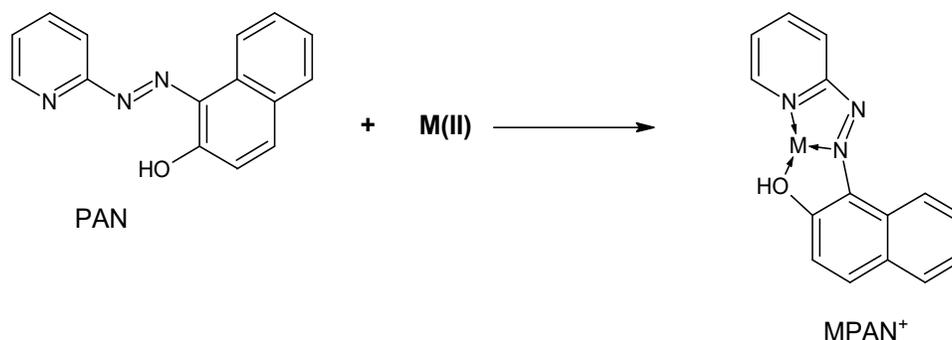


Figura 1.4. Reacción general de formación de quelatos entre el PAN y un catión metálico $M(II)$.

Los cationes de metales como el aluminio, calcio, magnesio, estroncio, bario, antimonio, cromo(VI), potasio, sodio, litio, titanio, zirconio, mercurio(I), germanio, telurio, rutenio, rodio, iridio, cesio, berilio, osmio, arseniato, arsenito no presentan alguna reacción aparente con el PAN³². Por el contrario, algunos de los iones que presentan alguna reacción química con el colorante, formando un precipitado o presentando una coloración característica se listan en la tabla 1.4.

Tabla 1.4. Características físicas de los complejos $M(II) - PAN$.

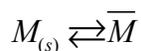
Ion metálico	Color del complejo en agua	Color del complejo en alcohol amílico	Color del complejo en tetracloruro de carbono.	Límite de sensibilidad y $mg mL^{-1}$	Observaciones
Bi(III)	rosa	amarillo	rosa	4	Parcialmente soluble en CCl_4 , el color rosa desaparece cuando se agrega el alcohol amílico.
Cd(II)	rojo	rojo	rojo	0.5	Amarillo en alcohol amílico, pero se vuelve rojo cuando se añade acetato de sodio.
Cu(II)	rojo fuerte	rojo	amarillo	0.2	Ligeramente soluble en CCl_4 en alta concentración.
Pd	verde	verde	verde	4	
Pt	rojo	rojo	No reporta	No reporta	
Sn(II)	rosa	amarillo	amarillo	24	El color rosa desaparece cuando se añade CCl_4 o alcohol amílico.
UO₂(II)	rojo	rojo	rosa, tenue	2	
Hg(II)	rojo	amarillo	amarillo	0.4	La capa presente de color rosa en agua desaparece cuando se añade alcohol amílico.
Th(II)	naranja rojizo	amarillo	amarillo	46	La capa presente de color rosa en agua desaparece cuando se añade alcohol amílico.
Co(II)	rojo pardusco	verde	verde	0.4	
Pb(II)	rojo	rojo	amarillo	2	
Fe(II)	rojo	No reporta	No reporta	No reporta	
Fe(III)	rojo obscuro	rojo	amarillo	1	
Ni(II)	rojo	rojo	rojo	0.4	
Zn(II)	rosa brillante	rojo	rojo	0.2	
La(III)	rojo	rojo	rojo	0.5	
Ce(IV)	rosa	rojo	No reporta	No reporta	
In(II)	rojo	rojo	No reporta	0.4	
Sc(III)	rojo	rojo	No reporta	0.5	
Eu(II)	rojo	rojo	No reporta	0.2	

1.6 Mecanismos de detección en optomembranas.

Existen diversos esquemas de detección en los cuales un ionóforo es combinado con algún lector óptico, por ejemplo, la introducción de fracciones cromogénicas o fluorogénicas en los ionóforos para obtener así un cromo o fluoro – ionóforo, la combinación de ionóforos con colorantes potencialmente sensibles, la extracción de iones en la membrana usando acarreadores iónicos neutros (de intercambio iónico) y la extracción de un ion junto con su contraión en la membrana (co – extracción)¹⁵.

Si el analito M es complejado después de la extracción en la optomembrana, hecho que es más probable para analitos relativamente lipofílicos, el proceso puede ser dividido en los siguientes pasos:

1. Distribución del analito M entre la muestra (s) y la membrana (–)



2. La complejación en la membrana por el ligante L



Se han propuesto otro tipo de mecanismos en los cuales la reacción de formación del complejo se lleva a cabo en la fase acuosa y el complejo es el que entra a la membrana. Para el caso de los electrodos selectivos de cationes, se ha observado que la incorporación de boratos elimina las limitaciones cinéticas de la transferencia de iones; el borato actúa como una especie de catalizador de transferencia de fase, facilitando la extracción de los cationes probablemente por la vía de la extracción de par iónico¹⁵. Al extraer el analito de interés de la muestra a la membrana, se presenta un cambio en las propiedades ópticas del material detector. A continuación, se presenta un esquema de los diferentes métodos de detección de los óptodos de membrana selectivos a especies cargadas y especies neutras³⁹.

1.6.1 Extracción y detección de especies cargadas (aniones y cationes)^{15, 40}.

Para mantener la electroneutralidad de la membrana, la extracción del catión o anión de la muestra hacia la película deberá permitir simultáneamente la pérdida de especies con la correspondiente cantidad de carga de la membrana a la muestra, es decir, un sistema de intercambio iónico. La conservación de la electroneutralidad es, sin embargo, también garantía de la extracción de la membrana va acompañada por la extracción de iones cargados de carga opuesta (sistemas de extracción de iones)³⁹.

Generalmente los optodos selectivos a iones contemplan la presencia de uno o hasta dos ionóforos neutros selectivos a cationes junto con un indicador de pH neutro (tipo básico) o cargado (tipo ácido) y un proveedor de sitios aniónicos lipofílicos R^- . El mecanismo de extracción para los óptodos selectivos a iones (específicamente cationes) es conocido como de intercambio iónico, este mecanismo se muestra esquemáticamente en la figura 1.5. En este esquema se muestran los casos donde el cromo – ionóforo o el indicador es neutro o aniónico en su forma desprotonada. El transporte de iones a la membrana es facilitado por la adición de aniones lipofílicos como ciertos tetrafenilboratos.

Este tipo de sensores ópticos se han utilizado en la detección de metales pesados. Este proceso se lleva a cabo por ionóforos neutros capaces de unirse al ion metálico, mientras que la señal óptica la proporciona un cromo – ionóforo selectivo de protones. La extracción de un metal pesado de carga n en una membrana polimérica hidrofóbica produce

la liberación de n protones por el cromoióforo, generando un cambio en el color o la fluorescencia de este compuesto.

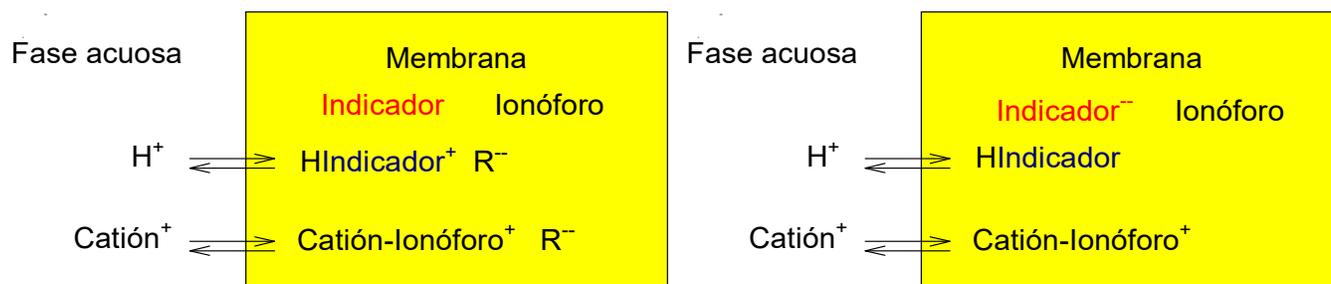


Figura 1.5. Mecanismos de detección de especies cationes en sensores ópticos con un indicador neutro (der) y aniónico (izq).

Las membranas de extracción de iones (aniones) incorporan un ionóforo neutro selectivo de aniones y un indicador. Este es el caso típico de una co – extracción. El anión es atraído a la película por un ionóforo apropiado y un protón es co – extraído a la membrana donde se protona el indicador. Este proceso se ilustra en la figura 1.6.

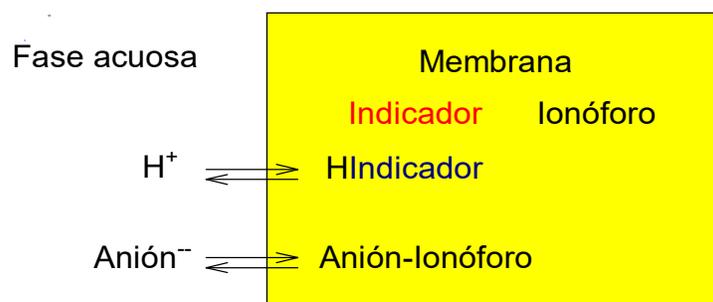
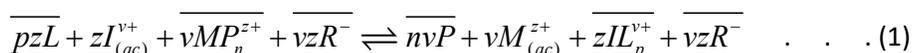


Figura 1.6. Mecanismo de detección de especies aniónicas en sensores ópticos.

La extracción va acompañada por lo general de un intercambio favorecido en algunos casos por iones cuaternarios de amonio lipofílicos. La co – extracción del protón resulta de la protonación del indicador contenido en la membrana, y de ahí en un cambio de color o fluorescencia. Este mecanismo ha sido aplicado principalmente a aniones como los iones cromato.

Los equilibrios de extracción y detección de cationes y aniones se pueden escribir a través de las reacciones químicas (1) y (2) respectivamente.



Para el equilibrio de extracción de la ecuación (1) se consideró una membrana que contiene dos diferentes ionóforos L y P neutros y selectivos a cationes de tal forma que se forman exclusivamente los complejos MP_n^{z+} y IL_p^{v+} con los cationes M^{z+} y I^{v+} , donde R^- representan los sitios aniónicos lipofílicos, (ac) denota las especies que están en fase acuosa y la barra a las especies químicas que se encuentran en la membrana. Mientras que para el equilibrio de extracción de aniones (ecuación 2) se consideró la extracción de un anión X^{v-} junto con un catión M^{z+} por dos ionóforos neutros C y L, formando los complejos XC_p^{v-} y ML_n^{z+} .

Las constantes de equilibrio K_{exch} para las ecuaciones químicas (1) y (2) están dadas por las ecuaciones (3) y (4) respectivamente.

$$K_{exch} = \frac{(a_M)^v [\bar{P}]^{nv} [\overline{IL_p^{v+}}]^z}{(a_I)^z [\bar{L}]^{pz} [\overline{MP_n^{z+}}]^v} \dots (3) \quad K_{exch} = \frac{[XC_p^{v-}]^z [ML_n^{z+}]^v}{(a_M)^v (a_X)^z [L]^{nv} [C]^{pz}} \dots (4)$$

Donde a_M , a_I , a_X representan a las actividades de los respectivos cationes en la muestra, mientras que los corchetes rectangulares denotan las concentraciones de los complejos formados. Considerando los balances de masa para los ionóforos presentes en la membrana y la condición de electroneutralidad en la fase polimérica, es posible tener una descripción teórica de la respuesta de las optomembranas, la cual se puede deducir de la misma forma algebraica para cualquier tipo de optomembrana. Las ecuaciones que describen la respuesta del óptodo de intercambio catiónico y aniónico se presentan en las ecuaciones (5) y (6) respectivamente.

$$\frac{(a_{I^{v+}})^z}{(a_{M^{z+}})^v} \cdot K_{exch} = \frac{[\alpha^n n P_T^{n-1}]^v \left[\frac{z}{nv} \left\{ \frac{n}{z} R_T - (1-\alpha) P_T \right\} \right]^z}{[1-\alpha]^v \left[L_T - \frac{pz}{nv} \left\{ \frac{n}{z} \cdot R_T - (1-\alpha) P_T \right\} \right]^{pz}} \dots (5)$$

$$(a_M)^v (a_X)^z K_{exch} = \frac{(1-\alpha)^{z+v}}{\left\{ [\alpha^n n L_T^{n-1}]^v \left[\left(\frac{C_T}{L_T} - (1-\alpha) \frac{pz}{nv} \right)^p \frac{nv}{z} L_T^{p-1} \right]^z \right\}} \dots (6)$$

Considerando que la mayoría de los óptodos descritos en la literatura utilizan cromoionóforos selectivos a ion hidronio, es decir, con propiedades ácido – base, los cuales experimentan un desplazamiento importante de la banda característica de absorción en la forma protonada. Estos compuestos, por lo general, presentan un ion hidronio por molécula de indicador ($n = z = 1$). Ahora, si se relaciona la concentración de sitios negativos con la concentración total de cromoionóforo, las ecuaciones se pueden simplificar un poco más. La ecuación (7) representa la simplificación antes propuesta para optodos de intercambio catiónico.

$$\frac{a_I}{(a_H)^v} \cdot K_{exch} = \frac{\alpha^{v+1}}{[1-\alpha]^v \left[\frac{L_T}{\text{Ind}_T} - \alpha \cdot \frac{p}{v} \right]^p v \text{Ind}_T^{p-1}} \dots (7)$$

Un aspecto importante de las ecuaciones (5) y (6) para sensores de intercambio iónico como para sensores de co – extracción es que en el primer caso la información analítica está relacionada al cociente de las actividades del analito y los protones, mientras que en segundo es el producto de las concentraciones del analito y los protones. En cualquier caso, ambos sensores son altamente dependientes del pH, por lo que este parámetro necesita ser controlado¹⁵. La deducción de las ecuaciones (5) y (6) se presenta en el capítulo VII.

1.6.2 Extracción y detección de especies neutras.

La película presenta un ionóforo L, el cual enlaza selectivamente al analito I protonado, HI^+ . Se utiliza una membrana de PTFE (teflón) cuando el analito está en fase líquida para permitir un directo intercambio de cationes³⁹.

Si el analito $(H,I)^{v+}$, es un ácido débil, que está en equilibrio con su especie no protonada y eléctricamente neutra, I, la optomembrana de intercambio iónico incorporará un indicador de pH que responda a la presencia de I. Al cubrir la optomembrana con una membrana de PTFE permeable a gas, el proceso de intercambio iónico se entorpece y de esta manera únicamente la especie neutra se extrae. Este mecanismo se ha aplicado para la determinación directa y selectiva de amoniaco en muestras líquidas y gaseosas³⁹. En la figura 1.7 se muestra un esquema de este proceso.

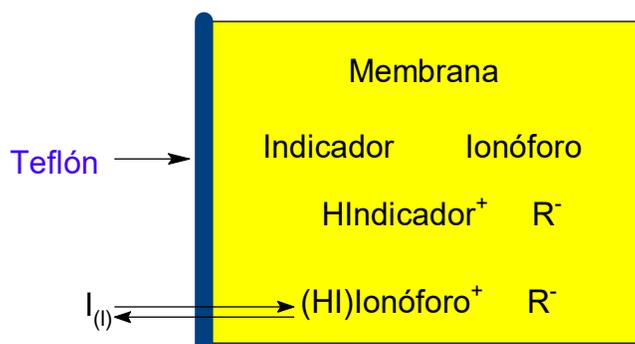


Figura 1.7. Ilustración de mecanismos de detección de especies neutras en sensores ópticos utilizando una membrana de PTFE.

1.6.3 Extracción y detección de múltiples analitos.

Cuando una membrana incorpora únicamente un cromoionóforo, L, el cual extrae el analito, M, de una fase líquida (l) o de una fase gas (g) a la membrana, formando el complejo ML_m , el equilibrio heterogéneo en un paso se describe a través de la siguiente reacción y se ejemplifica en la figura 1.8.

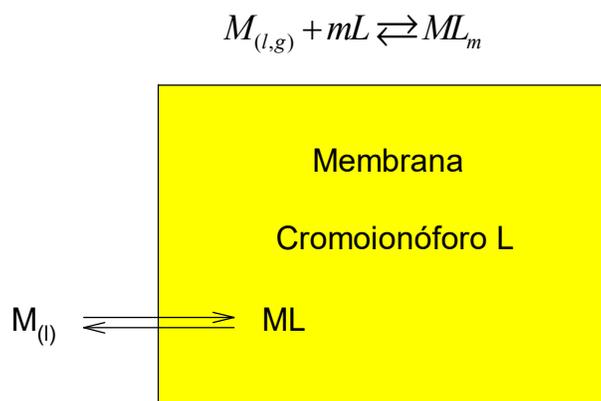


Figura 1.8. Ilustración de mecanismos de detección de especies neutras en sensores ópticos.

En el caso de que M se encuentre en fase gas, la constante que caracteriza al equilibrio es la siguiente.

$$K_M = \frac{[ML_m]}{[L]^m f_M} \dots (8)$$

Considerando el balance de masa para el cromoióforo M, como en los casos anteriores, la respuesta del óptodo está descrita por la ecuación (9).

$$a_{M(l,g)} = \frac{1}{K_M m L_T^{m-1}} \cdot \frac{1-\alpha}{\alpha^m} \dots (9)$$

L_T y α representan a la concentración total del cromoióforo y el cociente $[L]/L_T$, respectivamente. En concentraciones bajas de M, el coeficiente de actividad de M en fase líquida o el coeficiente de fugacidad en fase gas tiende a 1.

Para dos diferentes analitos M y N que se encuentran juntos y por lo tanto que compiten por los sitios activos del cromoióforo L, las reacciones químicas y las constantes de reacción que describen los equilibrios anteriores son las siguientes:



Si la afinidad de los analitos M y N son diferentes, y las concentraciones de otros componentes en la muestra no son significativos ($X_N + X_M \approx 1$), la respuesta de la optomembrana para M es

$$X_M(m) + \frac{K_N f_N}{K_M f_M - K_N f_N} = \frac{L_T^{1-m}}{m(K_M f_M - K_N f_N)} \cdot \frac{(1-\alpha)}{\alpha^m} \dots (12)$$

Donde f_N y f_M son los coeficientes de actividad de N y M respectivamente, por simplicidad se asume la misma estequiometria para los complejos formado ($n = m$).

1.7 Operación de optomembranas.

Las reacciones de formación de quelatos en principio son reversibles, lo cual es una característica altamente deseable en sensores para monitoreo continuo. Sin embargo, en la práctica la mayoría de las reacciones de formación de quelatos con metales pesados son irreversibles.

Dichos sensores pueden operar en una de las siguientes formas. En la primera, el sensor químico puede estar expuesto a un volumen fijo de muestra (modo batch o por lote), hasta alcanzar un estado de equilibrio el cual depende de la cantidad de total del analito en la muestra, de la cual se extrae el analito. La información analítica en este caso es el cambio de señal total que ocurre después de alcanzar el estado de equilibrio.

El segundo modo de operación es por flujo continuo, donde el sensor es expuesto a un "volumen ilimitado" de muestra que pasa a través de él. El sensor extrae al analito hasta que todo el indicador haya reaccionado. En este caso, la información analítica está dada por el cambio de pendiente en la señal después del paso de un volumen definido de muestra o por el tiempo transcurrido durante el paso del flujo de la muestra a través del sensor. En la figura 1.9 se muestran las típicas curvas de repuesta para las dos formas de operación de las optomembranas descritas anteriormente.

El segundo inconveniente en términos de la reversibilidad es la lenta regeneración, por lo que la reacción reversa es extremadamente tardada. Por lo general, las fases regeneradoras corresponden con ácidos fuertes diluidos, con pH entre 1 y 2. Sin embargo, debido al bajo costo del sensor ya sea en forma de tiras o cualquier otra configuración, el uso desechable es más común y en algunos casos hasta más deseable.

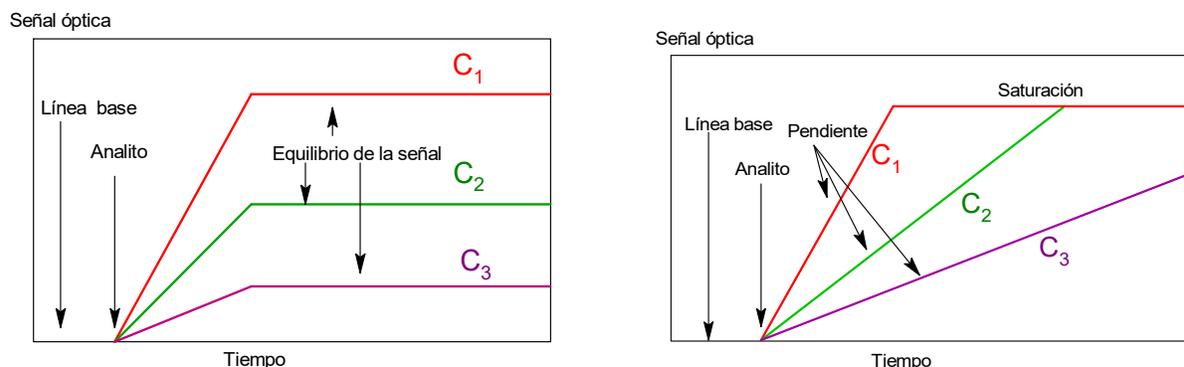


Figura 1.9. Curvas de respuesta típicas para sondas ópticas expuesto a un volumen fijo de muestra (izq) y a un flujo continuo de muestra a concentraciones que disminuyen de C_1 a C_2 y a C_3 . Esquema adaptado de la referencia 15.

1.8 Aspectos de los factores de desempeño de los sensores ópticos.

1.8.1 Intervalo de medición

El desempeño de un sensor óptico está determinado por un parámetro central, α . Los valores de α , están directamente correlacionados con la señal óptica obtenida (ya sea por fluorescencia o absorbancia) si dicha señal es proporcional a la concentración del componente ópticamente activo sobre el rango de medición. La función de respuesta (α vs $\log C_i$) de los sensores basados en la transferencia de masa se aproxima a una forma sigmoide y presentan un límite superior y un límite inferior, un esquema de esta función se muestra en la figura 1.10. Estos límites se relacionan físicamente con la ocupación total o nula de los sitios activos de la membrana. En medio de la función, es donde se puede asumir una relación lineal, la pendiente no se desvía más del 1% o 0.1% del valor máximo en un rango muy limitado $\Delta\alpha$ de 0.1 a 0.03 respectivamente³⁹.

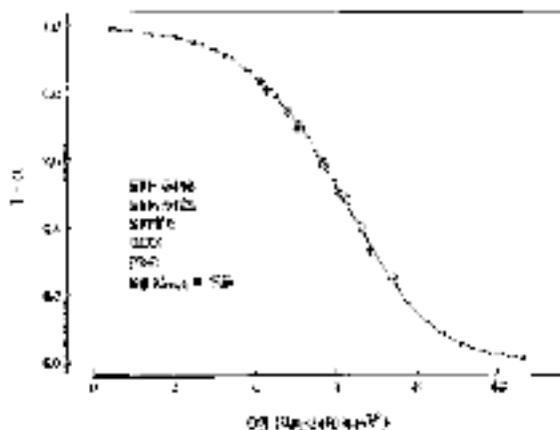


Figura 1.10. Curvas de respuesta a Pb(II) característica para una optomembranas de PVC³⁹.

Si la absorbancia A para una λ particular se correlaciona con el valor de α , por la ley de Lambert – Beer, se puede establecer que

$$\alpha = \frac{A - A_0}{A_1 - A_0} \dots (13)$$

donde A_0 y A_1 representan la absorbancia para la cromoforo totalmente complejo y no complejo, respectivamente. Un cambio en la banda de absorción es esencial para una adecuada respuesta del sensor. Desafortunadamente, para la gran parte de las aplicaciones, el rango lineal que presentan es insuficiente, por lo que, para la calibración, se deben tomar en cuenta comportamientos no lineales.

1.8.2 Tiempo de vida

Además de los defectos mecánicos en el espesor y por lo tanto el desgaste de las optomembranas, la degradación fotoquímica de los componentes de la optomembrana y la lixiviación de estos mismos (acarreador, aditivos, plastificante) a la muestra representan un par de problemas serios, debido a que la mayoría de las características de los sensores se relacionan directamente con la concentración de los componentes en la membrana. Para componentes neutros de las membranas, los cuales están en contacto con la muestra acuosa, el tiempo de vida se describe de manera satisfactoria basándose en la ley de difusión de Fick.

$$t_{\text{lim}} = \frac{k_i d \delta}{D_{ac}} \cdot \ln \left[\frac{c_{i(0)}}{c_{i(\text{lim})}} \right] \dots (14)$$

Donde δ es el espesor de la capa de difusión de Nernst, k_i representa el coeficiente de distribución del componente i entre la membrana y la muestra, $c_{i(0)}$ representa la concentración inicial del componente, $c_{i(\text{lim})}$ es la concentración remanente en la membrana o el límite de concentración crítico menor de componente i , D_{ac} expresa el coeficiente de difusión en fase acuosa y d el espesor de la optomembrana. El valor de k_i está directamente correlacionado con el parámetro de lipoficidad P_{TLC} del componente i . El tiempo de vida de una optomembrana que incorpora relativamente grandes cantidades de especies cargadas y especies parcialmente asociadas se espera que sea mucho más corta³⁹.

El tiempo de vida de un dispositivo de medición selectivo a iones se puede definir como el intervalo de tiempo entre el acondicionamiento de la membrana y el momento en el cual al menos uno de los parámetros de las características funcionales del dispositivo cambia de forma perjudicial. Para sensores de membrana con acarreadores neutros, el tiempo de vida está limitado por los dos siguientes procesos:

- a) El primero, corresponde a la lixiviación del acarreador de la membrana a la muestra como consecuencia de un bajo coeficiente de partición en la interfase membrana – muestra, esto significa, una lipoficidad insuficiente del ionóforo neutro.
- b) El segundo proceso es la extracción del plastificante por la muestra y/o la degradación de los sitios iónicos de la membrana que refuerzan la transferencia de iones además de la limitación de la concentración de los contraiones en la optomembrana⁴¹.

De acuerdo con la ecuación (14), la lipoficidad mínima requerida para los componentes de las membranas empleadas como sensores para monitorear iones en medios acuosos para que estas presenten un tiempo de vida de 30 días es de $\log P_{\text{TLC}}$ 10.4 y 9.1 contemplando un espesor de 5×10^{-4} cm en ambos casos y un cociente de $c_{i(0)}/c_{i(\text{lim})} = 1.01$ y 1.11 respectivamente. En el caso de sensores de membrana que se emplean en medios biológicos como plasma, sangre y

suero la lipoficidad requerida es de $\log P_{TLC}$ 25.0 y 21.9 contemplando un espesor de 5×10^{-4} cm en ambos casos y un cociente de $C_{i(0)}/C_{i(lim)} = 1.01$ y 1.11 respectivamente. Con el incremento en la lipoficidad de los componentes de la membrana, se reduce la lixiviación de estos y el tiempo de vida del sensor se incrementa en varios ordenes de magnitud. Sin embargo, este incremento de la lipoficidad visto anteriormente como favorable, esta limitado. Cuando la lipoficidad de un ionóforo excede drásticamente la por arriba del valor de $\log P \approx 20$, la libre difusión de las especies dentro de la membrana se ve obstaculizada y por ende la velocidad de la reacción interfacial disminuirá por la baja movilidad. Por esto, es muy probable que exista una lipoficidad óptima. Las determinaciones de las lipoficidades de los componentes de la película se vuelven esenciales en la predicción del tiempo de vida para una membrana particular⁴¹.

En la tabla 1.5, se muestra una comparación de los tiempos de vida experimentales para tres indicadores diferentes de una optomembrana expuesta a una muestra de suero en un sistema de flujo continuo.

Tabla 1.5. Tiempos de vida experimentales dependiendo de la lipoficidad del indicador⁴¹.

Indicador	$\log P_{TLC}$	$\log K$ (en suero)	Tiempo de vida experimental (en suero)
Profuralin	6.34	2.57	45 min
ETH 2411	11	4.11	180 min
ETH 5315	15	5.43	1260 min

Se ha mencionado que la lipoficidad mínima requerida para un cromoionóforo de una optomembrana en contacto con una solución acuosa durante 30 días es de $\log P_{TLC} \approx 10$. Dinten y col., han demostrado experimentalmente que para una membrana con un cromoionóforo altamente lipofílico ETH 5315 ($\log P_{TLC} \approx 15$, $pK_a \approx 3.5$), se presenta un cambio en el espectro de absorción durante un periodo de 24 horas. Los autores mostraron que este efecto se originó de la pérdida simultánea del acarreador y de los sitios iónicos incorporados por el tetraquis(4-clorofenil)borato de potasio a la membrana. El incremento de una señal concomitante a 405 nm del cromoionóforo desprotonado resulto ser una consecuencia de la condición de electroneutralidad. La disminución total encontrada a 515 nm (señal del cromoionóforo protonado), fue del 24% después de 14 h, de la cual el 19% se debió a la desprotonación del cromoionóforo y únicamente el 5% se asoció con la lixiviación del cromoionóforo neutro⁴¹.

La pérdida de sitios aniónicos impone una seria limitante en el tiempo de vida de las optomembranas debido a la incertidumbre en la estabilidad química y/o fotoquímica entre los sitios iónicos y los cromoionóforos, además de las interacciones que se pueden producir con los plastificantes.

1.8.3 Tiempo de respuesta

Un importante parámetro de evaluación en el desempeño de la detección de sensores poliméricos es el tiempo de respuesta. El tiempo de respuesta se define como el tiempo requerido para que la señal de la optomembrana alcance el 95% de su valor final, o donde la señal se vuelve constante, el estado de equilibrio. Definido de otra manera, es el tiempo que involucra la difusión del analito desde la solución a la interfase de la membrana y la asociación con el indicador^{10, 17, 23}.

Tomando en cuenta que la extracción del analito se puede describir en términos de un proceso de tres pasos: 1) la difusión del analito a través de la capa limite en la muestra, 2) la transferencia a la fase sólida y el proceso de complejación – disociación, y 3) la difusión de las especies dentro de la película. Suponiendo que el proceso de complejación – disociación es el paso crítico o limitante, se pueden obtener tiempos de respuesta cortos agregando aditivos a la formulación de la película que actúen como catalizadores en la membrana, o en la fase acuosa, dependiendo del mecanismo de extracción³⁹.

De la misma manera que una rápida complejación – descomplejación del complejo ion – ionóforo es un prerrequisito para tener una respuesta rápida en los electrodos selectivos de iones, esto sugiere que el paso limitante en las optomembranas que presentan estos ionóforos pueda estar dado por la difusión del complejo en la membrana o la del analito a través de la capa de difusión de Nernst. El tiempo de respuesta de las optomembranas se describe en términos de la ley de difusión de Fick. Si la difusión del complejo en la membrana es el paso limitante, el $t_{95\%}$ es aproximadamente

$$t_{95\%} = \frac{1.13d^2}{D_m} \quad \dots (15)$$

donde d y D_m representan el espesor de la membrana y el coeficiente de difusión promedio en la membrana, respectivamente. De hecho, para algunas optomembranas con espesores de algunas decenas de μm , se ha encontrado que los tiempos de respuesta se encuentran en el rango de los segundos, situación esperada, cuando la difusión en la membrana es el paso limitante del proceso de detección, los valores para D_m se estiman del orden de $10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. También se ha observado una dependencia del coeficiente de difusión en una película de PVC con el contenido y la viscosidad del plastificante y en menor medida con la constitución de las especies que difunden, especialmente si tiene un tamaño similar, de acuerdo con la teoría de Stokes – Einstein – Stein, por lo que se espera una mayor dependencia del coeficiente de difusión con la concentración y distribución de los componentes de la membrana, así como también el espesor del material. Otro efecto que no favorece la respuesta rápida de un sensor es cuando no se puede garantizar un suministro suficiente de la muestra para alimentar a las membranas, debido a un agotamiento significativo del analito en la muestra cerca de la membrana^{39, 41}.

En muchos casos, el límite de detección de una optomembrana puede estar determinado por la selectividad del acarreador siempre y cuando se garantice una suficiente transferencia de masa del analito. Sin embargo, en optomembranas de intercambio catiónico los límites de detección se ven limitados si la selectividad del cromoióforo no es suficiente, o si algún otro componente como el plastificante, el agua, o algún otro ionóforo atrae al hidrógeno más fuerte que el cromoióforo mismo³⁹.

1.8.4 Selectividad.

La respuesta de algunas optomembranas hacia los analitos se describe satisfactoriamente por la ecuación (16).

$$a_i = K \cdot \frac{(1-\alpha)^a}{\alpha^b} \quad \dots (16)$$

donde a_i es la actividad del analito i a determinar y K engloba a todos los términos constantes. En el caso de analitos con carga, a_i se reemplaza con el producto o el cociente de las respectivas actividades del analito. Si un compuesto compete de manera reversible con el analito a medir, el equilibrio total se vuelve más complejo. Para el caso en el que un compuesto interferente, j , se comporta exactamente como el analito principal, i , produciendo los mismos cambios espectrales, con la misma carga y la misma estequiometría de los complejos formados, las ecuaciones deberán ser corregidas por el respectivo impacto de las actividades de los compuestos interferentes, donde K_{ij} es el coeficiente de selectividad debido al cociente de las respectivas constantes de equilibrio.

$$a_i + \sum_j K_{ij} a_j \quad \dots (17) \qquad K_{ij} = \frac{K_{eq:j}}{K_{eq:i}} \quad \dots (18)$$

En muchos casos, el límite de detección de una optomembrana puede estar determinado por la selectividad del acarreador siempre y cuando se garantice una suficiente transferencia de masa del analito. Sin embargo, en optomembranas de intercambio catiónico los límites de detección se ven limitados si la selectividad del cromoióforo no es suficiente, o si algún otro componente como el plastificante, el agua, o algún otro ionóforo atrae al hidrógeno más fuerte que el cromoióforo mismo³⁹.

1.9 Quimiometría.

La quimiometría se ha convertido en una rama de la química desde hace 30 años, que surge por la necesidad de la aplicación de técnicas estadísticas avanzadas y métodos matemáticos por el incremento en la sofisticación de la instrumentación y procesos químicos⁴².

Désiré Luc Massart, uno de los fundadores de la quimiometría, establece la siguiente definición: “quimiometría es la rama de la química que utiliza las matemáticas, la estadística y la lógica formal para a) diseñar o seleccionar procedimientos experimentales óptimos; b) proporcionar información química de máxima relevancia para el análisis de datos; y c) la obtención de conocimiento de sistemas químicos”^{42, 43}.

El análisis de la información que proporcionan los sensores se puede aprovechar de mejor manera haciendo uso de técnicas de análisis multivariable. El objetivo de la calibración multivariable es la determinación simultánea de varios analitos o la de un único analito en presencia de una matriz compleja que participa en la señal analítica. En este sentido, la calibración univariable se puede considerar como un caso especial de la multivariable, en la que se determina un único analito midiendo la señal analítica de una única variable específica, en una matriz libre de interferencias, es decir, una situación ideal. En análisis químico muchas veces es difícil obtener situaciones próximas a la idealidad. Siempre hay un cierto ruido en la medida, los datos son afectados por interferencias químicas y físicas, y no siempre el instrumento responde linealmente a cambios en la concentración del analito. Las respuestas no lineales pueden ser atribuidas a causas instrumentales, físicas y/o químicas que pueden provocar curvaturas en la función concentración – respuesta, desplazamiento en la posición de bandas y/o cambios en la anchura de bandas⁴⁴.

La linealidad se consigue utilizando solo un intervalo de respuesta del instrumento. Sin embargo, en muchos casos puede ser imposible hacer la separación física en el tratamiento previo de la muestra y en otros casos se requiere cuantificar el analito y conocer las sustancias que interfieren, imposibilitando la separación. Con la calibración multivariable ciertos problemas de interferencias y no linealidades pueden ser resueltos satisfactoriamente, además de mejorar la selectividad por el empalme de señales corrigiendo la señal del interferente matemáticamente.

Otro aspecto importante para tomar en cuenta en una calibración multivariable es el de la fiabilidad del resultado obtenido en el análisis de muestras desconocidas. En calibración univariable, la presencia de una interferencia no controlada en una muestra es indetectable y nos producirá siempre un error en nuestro resultado. En una calibración multivariable, si se registra la señal analítica de un número grande de variables, el adecuado análisis de los residuales nos permitirá detectar que dicha muestra es “diferente” a las muestras utilizadas para la calibración y por consiguiente, el resultado obtenido no es fiable⁴⁴.

La innovación de los instrumentos analíticos y la capacidad de respuesta que ofrecen éstos, han incrementado la demanda de métodos más efectivos en el análisis de datos, de la mano con el aumento del poder computacional en las computadoras personales, el manejo operativo de cálculos complejos de manera intensiva se ha popularizado cada vez más, prescindiendo así de lo que en antaño se conocía como súper computadoras. Esta combinación de avances ha abierto la puerta a nuevas formas de mejorar el análisis de datos analíticos. De esta manera, en las últimas décadas, la quimiometría ha jugado un papel significativo en química analítica y de ahí su inclusión en el software de operación de

una cantidad importante de instrumentos analíticos comerciales. En la tabla 1.6 se muestra la relación entre las diferentes técnicas analíticas instrumentales y las técnicas quimiométricas que se han reportado en la literatura^{42, 45}.

Tabla 1.6. Relación entre las diferentes técnicas analíticas instrumentales y las técnicas quimiométricas.

Técnica analítica	Método quimiométrico
Espectroscopia ultravioleta – visible	Regresión lineal múltiple (MLR) Regresión por cuadrados mínimos clásicos (CLS) Regresión por cuadrados mínimos inversos (ILS) Regresión por componentes principales (PCR) Regresión por mínimos cuadrados parciales (PLSR)
Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier	Cuadrados mínimos parciales – Análisis de discriminante (PLS – DA) Análisis de componentes principales (PCA).
Espectroscopia de infrarrojo cercano	Cuadrados mínimos parciales (PLS) Análisis de componentes principales (PCA) Modelado suave independiente por analogía de clases (SIMCA)
Espectroscopia Raman	Análisis de componentes principales (PCA) Modelado suave independiente por analogía de clases (SIMCA)
Espectrofluorimetría	Mínimos cuadrados parciales (PLS) Análisis de factores paralelos (PARAFAC)
Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas.	Análisis de componentes principales (PCA) Método de aniquilación de rango generalizado (GRAM) Análisis de factores paralelos (PARAFAC)
Cromatografía de gases bidimensional acoplada a espectrometría de masas.	Análisis de factores paralelos (PARAFAC) Mínimos cuadrados parciales – Análisis de discriminante (PLS – DA)
Cromatografía de líquidos acoplada a espectrometría de masas	Análisis de factores paralelos (PARAFAC) Resolución multivariable de curvas con el algoritmo de mínimos cuadrados alternos (MCR – ALS)
Microextracción en fase sólida en headspace (vapor sobrenadante) acoplada a cromatografía de gases – espectrometría de masas.	Análisis de componentes principales (PCA)
Cromatografía de líquidos de alta resolución con detección de arreglo de diodos.	Análisis de componentes principales (PCA) Mínimos cuadrados clásicos (CLS) Mínimos cuadrados parciales (PLS) Regresión por componentes principales (PCR) Análisis de factores paralelos (PARAFAC) Análisis jerárquico de clúster (HCA) Modelado suave independiente por analogía de clases (SIMCA) Análisis de factores por aniquilación de rango (RAFA) Método de aniquilación de rango generalizado (GRAM) Análisis de factores evolutivos (EFA) Análisis de factores evolutivos en ventanas móviles de tamaño fijo (FSMW – EFA) Análisis de factores de ventana (WFA) Análisis de proyección ortogonal (OPA) Resolución multivariable de curvas con el algoritmo de mínimos cuadrados alternos (MCR – ALS) Análisis de componentes principales y mínimos cuadrados locales (PCA – LLS)
Cromatografía de capa fina con detector de fluorescencia	Resolución multivariable de curvas con el algoritmo de mínimos cuadrados alternos. (MCR – ALS)
Cromatografía de ultra – alta resolución con detección de arreglo de diodos.	Análisis de componentes principales (PCA) Análisis jerárquico de clúster (HCA)
Cromatografía de ultra – alta resolución acoplada a espectrometría de masas.	Análisis de componentes principales (PCA)
Cromatografía de líquidos acoplada a resonancia magnética nuclear.	Análisis de factores evolutivos (EFA), Análisis de factores por sub ventana (SFA), Análisis de factores de transformación iterativa por objetivo (ITTFA), Resolución multivariable de curvas alternando el algoritmo de mínimos cuadrados (MCR – ALS), Análisis de proyección ortogonal (OPA), Análisis automático por ventana de factores (AUTOWFA).

Los métodos quimiométricos han llegado a aplicarse de manera rutinaria en química. Los problemas típicos que pueden ser abordados de manera satisfactoria por métodos quimiométricos son:

- Determinación de la concentración de un compuesto en una mezcla compleja (a menudo por espectroscopia de infrarrojo).
- Determinación y clasificación de la procedencia de muestras por medio de información química o datos espectroscópicos.
- Predicción de una propiedad o algún tipo de actividad de un compuesto químico (a partir de datos estructurales).
- Evaluación de la presencia/ausencia de subestructuras en la estructura química de un compuesto orgánico desconocido (a partir de datos espectroscópicos).
- Evaluación de procesos en tecnología e ingeniería química (a partir de información química y espectroscópica).

1.9.1 Clasificación de técnicas quimiométricas⁴⁴.

Dada la complejidad y variedad de los métodos de calibración multivariable descritos en la literatura, no existe una clasificación única, es más común caracterizarlos por dicotomía, en función de que posean o no una determinada propiedad. Así, se distinguen entre métodos lineales y no lineales, directos e indirectos, rígidos o flexibles y de espectro completo o compresión de variables.

El concepto de linealidad se refiere a la relación entre variable dependiente Y y los parámetros de la regresión, no a la relación entre variables. Las técnicas quimiométricas lineales obedecen a la siguiente ecuación (19) mientras que las no lineales a la ecuación (20). Los parámetros por determinar son b_0 , b_k , α y β , Y la variable dependiente, X las variables independientes.

$$Y = b_0 + \sum_{k=1}^K b_k X_k \dots (19) \quad Y = \alpha X^\beta \dots (20)$$

Dependiendo de la magnitud utilizada como variable independiente se utiliza el concepto de calibración clásica y de calibración inversa. Con la calibración clásica se sigue un criterio directamente relacionado con la ley de Lambert – Beer y la señal analítica actúa como variable dependiente de la concentración. En la calibración inversa se sigue un concepto con mayor sentido matemático y, puesto que el objetivo final es el cálculo de una concentración, se utiliza la concentración como variable dependiente y la señal analítica como variable independiente.

Otro tipo de clasificación es aquella que distingue entre métodos directos y los métodos indirectos. En los primeros los parámetros de calibración se calculan a partir de la señal de cada uno de los analitos registrada de forma individual. En los métodos indirectos los parámetros de calibración se calculan a partir de las señales analíticas de mezclas de componentes.

Para los métodos quimiométricos rígidos el número de términos de la ecuación de regresión está fijado inicialmente, mientras que en los flexibles el propio método calcula el número óptimo a utilizar.

Se suelen denominar de espectro completo, aquellos métodos que utilizan la información analítica contenida en un número grande de variables, sin que este número esté limitado. De compresión de variables, aquellos que, a partir de un número grande de variables originales, las reducen a un número mucho menor, sin pérdida de información analítica relevante, sobre las que finalmente se calcula el modelo de calibración.

La clasificación de algunas técnicas de calibración quimiométricas de acuerdo con los clasificadores anteriores se muestran la siguiente tabla 1.7.

Tabla 1.7. Clasificación de algunas técnicas quimiométricas.

Técnica de calibración	Lineal – No lineal	Directo – Indirecto	Clásica – Inversa	Rígido – Flexible	Espectro completo Compresión de variables
CLS	Lineal	Directo e Indirecto	Clásica	Rígido	Espectro completo
ILS	Lineal	Indirecto	Inversa	Flexible	Compresión de variables
PCR	Lineal	Indirecto	Inversa	Flexible	Ambos
PLS	Lineal	Indirecto	Inversa	Flexible	Ambos
ANN	No lineal	Indirecto	Inversa	Flexible	Variables limitadas de entrada

1.9.2 Análisis multivariable.

Un sistema químico por lo general se caracteriza y describe por un conjunto de mediciones o variables, las cuales pueden ser tanto cuantitativas como cualitativas. En el primer caso, las variables pueden ser definidas en una escala numérica y se pueden ejercer sobre estos valores cualquier operación algebraica, además de asumir un conjunto de valores infinito y continuo; tal es el caso de variables como el pH, la concentración, la temperatura, la presión entre otras. Por otra parte, las variables cualitativas pueden tomar únicamente valores discretos, los cuales son de tipo categórico, expresados en forma de atributos, como la presencia o ausencia de un constituyente, o alguna escala arbitraria en análisis sensorial.

1.9.3 Regresión lineal múltiple clásica.

Por lo general, una variable no es suficiente para caracterizar un sistema químico, por lo que en ocasiones es necesario recurrir a múltiples descriptores para la misma muestra. Estos pueden venir de diferentes instrumentos o procedimientos analíticos (por ejemplo, acidez total, índice de peróxidos, concentración de hierro o calcio) o adquirido en un mismo programa (por ejemplo, absorbancias a diferentes longitudes de onda o la detección de picos a diferentes tiempos de retención en el caso de espectroscopia o perfiles cromatográficos respectivamente). La generación de todos estos resultados origina un conjunto de datos descritos en un arreglo multivariable en donde cada muestra puede estar descrita por un vector numérico x_i que agrupa los resultados de todas las mediciones efectuadas⁴⁶.

$$x_i = [x_{i1}, x_{i2}, x_{i3} \dots x_{ip}] \dots (21)$$

Para el vector numérico x_i anterior p representa el número total de variables. Por consiguiente, cuando se analiza más de una sola muestra, los datos se pueden arreglar en una matriz X , donde el número de líneas corresponde al número de muestras (n) y el número de columnas con el número de variables (p).

$$X = \begin{pmatrix} x_{11} & \dots & x_{1p} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ x_{n1} & \dots & x_{np} \end{pmatrix} \dots (22)$$

Cada línea de la matriz X , por lo tanto, contiene los resultados de las mediciones experimentales del conjunto de variables estudiado para una muestra en particular, mientras que cada columna corresponde a los valores de una variable para todas las muestras. Una de las ventajas que ofrece la representación por matrices, es la contraparte

geométrica: cada variable se puede visualizar como un eje en un (hiper –) espacio de p dimensiones, así que el valor del elemento matriz x_{ij} es la coordenada del i – ésimo objeto a lo largo de la j – ésima dirección, por lo que cada muestra puede estar descrita como un punto en un espacio de p – dimensiones.

La concentración de una o más especies se puede estimar en la medición de las propiedades del sistema. Por ejemplo, la absorción de radiación electromagnética a una longitud de onda específica se puede relacionar con la concentración a través de la ley de Beer – Lambert.

$$\frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} = e^{-\epsilon_{\lambda}cl} \dots (23)$$

Donde $I(\lambda)$ es la intensidad de la luz a la longitud de onda λ que pasa a través de una muestra de espesor l mejor conocido como longitud del paso óptico, $I_0(\lambda)$ es la intensidad de luz incidente en la muestra, ϵ_{λ} el coeficiente de extinción molar de la especie química y c es la concentración. De esta manera, la calibración del sistema se puede realizar al medir la absorbancia de la luz de un conjunto de muestras para los cuales las concentraciones de las especies de interés son conocidas.

Para muestras que contienen múltiples especies, el problema se vuelve más complicado por la sencilla razón de la existencia de un número mayor de componentes en el sistema que absorben a una cierta longitud de onda. Las propiedades del sistema pueden considerarse como una combinación lineal de los términos representativos de los efectos fundamentales del sistema con sus respectivos factores de peso. Por ejemplo, la absorbancia a una longitud de onda particular de una mezcla de componentes para una longitud de paso óptico fija l, es la suma de las absorbancias de los componentes individuales.

$$a(\lambda) = \epsilon_1(\lambda)c_1l + \epsilon_2(\lambda)c_2l + \dots + \epsilon_p(\lambda)c_pl \dots (24)$$

Donde $\epsilon_{p(\lambda)}$ es el coeficiente de absorción molar para el k – ésimo componente a la longitud de onda λ y c_p es la concentración correspondiente. De esta manera, si las absorbancias de una mezcla de especies químicas se miden a m longitudes de onda, se puede obtener un arreglo de ecuaciones del siguiente estilo.

$$a_j(\lambda_i) = \epsilon_1(\lambda_i)c_1l + \epsilon_2(\lambda_i)c_2l + \dots + \epsilon_p(\lambda_i)c_pl \dots (25)$$

Donde i es el índice para las m – 1 longitudes de onda, j es el índice para las k – 1 muestras, y el número de componentes del sistema es p. Para la calibración de muestras, se requiere conocer la concentración de estas y las mediciones de las absorbancias para un conjunto de longitudes de onda.

Si tenemos una mezcla con P componentes que cumplen la ley de Beer, la absorbancia medida a la longitud de onda j, se puede escribir como

$$a_j = k_{j1}c_1 + k_{j2}c_2 + k_{j3}c_3 + \dots + k_{jp}c_p + e_j \dots (26)$$

donde e_j es el error aleatorio en la medida, C_i es la concentración del componente i, y k_{ij} es el producto del camino óptico l, el cual es constante para todas las longitudes de onda y del coeficiente de absorción del componente i a la longitud de onda j.

Si se realizan una serie de medidas a K longitudes de onda ($K \geq P$), se obtiene un sistema de K ecuaciones, que puede expresarse en forma matricial como

$$A = KC + E \dots (27)$$

Donde A es un vector columna ($K \times 1$) de las absorbancias para una muestra, K es la matriz de las constantes ($K \times P$), C es el vector de las concentraciones ($P \times 1$) y E el vector de los residuales de las absorbancias, ($K \times 1$).

Dependiendo del método con el que se calcula la matriz K estaremos ante un método de calibración directa o indirecta. En el primer caso, los valores se pueden calcular a partir de los espectros de los componentes puros presentes en la mezcla, de manera que, si el camino óptico es constante, cada columna de la matriz K es el espectro del componente puro patrón a concentración unidad. Durante la predicción, la solución por mínimos cuadrados para el vector C de concentraciones no conocida de una muestra es

$$\hat{C} = (K^T K)^{-1} K^T a \dots (28)$$

Donde a es el espectro de la muestra, el símbolo $\hat{}$ indica que es un valor estimado y el superíndice T la traspuesta de la matriz.

En calibración indirecta, ésta se efectúa utilizando mezclas de todos los componentes. Si se utilizan M muestras de calibración, se tiene una matriz de absorbancias A , de dimensiones ($K \times M$), y una matriz de concentraciones C , de dimensiones ($P \times M$) y la ecuación inicial se puede escribir como la ecuación (39), siendo E la matriz de los residuales de las absorbancias de dimensiones ($K \times M$).

Los valores de la matriz K ($K \times P$) son estimados en este caso por mínimos cuadrados, minimizando la suma de cuadrados de los errores espectrales. La solución de la ecuación anterior por mínimos cuadrados durante la calibración es la ecuación (29) donde \hat{K} es el estimador de K .

$$\hat{K} = A C^T (C C^T)^{-1} \dots (29)$$

Puesto que estos métodos son de espectro completo, pueden proporcionar mejoras en la precisión frente a otros métodos en los que se trabaja con un número limitado de variables, y se pueden aplicar a la determinación simultánea de analitos si se conocen todos los componentes que contribuye a la señal analítica, incluidas las interferencias.

La precisión de las concentraciones calculadas viene determinada por la precisión de las medidas de absorbancia y por la validez del modelo elegido. Es muy importante la "calidad" de la matriz K , la cual viene definida tanto por el ruido espectral como por la semejanza en los espectros. Los espectros de los analitos han de ser "razonablemente" distintos, ya que, si estuviesen muy solapados, esto provocaría una gran colinealidad de las columnas de la matriz (es decir, relaciones casi lineales entre las absorbancias a diferentes longitudes de onda) y, en consecuencia, dificultades para el cálculo de la inversa de $K^T K$ ⁴⁴.

Como se menciona anteriormente, la técnica estadística que ha sido ampliamente utilizada para resolver este tipo de problemas estimando los productos $\varepsilon_{k(\lambda,i)}$ es el método ordinario de regresión por mínimos cuadrados, para el caso en el cual solo existe un componente de interés en la muestra. Sin embargo, para situaciones en las cuales existen múltiples analitos, se presentan una gran variedad de problemas que incluyen colinealidad, correlación entre longitudes de onda adyacentes, y errores de medición de tal manera que los métodos de regresión parcial pueden proveer una mejor estimación de los componentes en la mezcla. Estos métodos son comúnmente llamados métodos de calibración multivariable⁴².

En este tipo de métodos, se asume que existe una serie de mezclas para las cuales la cantidad de cada uno de los componentes son conocidos y para los cuales una serie de propiedades han sido determinadas. Estos métodos incluyen la regresión de componentes principales (PCR), cuadrados mínimos parciales (PLS), cristalización simulada (SA), algoritmos genéticos (GA), y redes neuronales artificiales (ANN)⁴². Las dos técnicas más utilizadas en química analítica para calibración multivariable son regresión parcial por mínimos cuadrados (PLS) y regresión en componentes

principales (PCR). Ambos procedimientos tienen como punto de partida los principios del análisis en componentes principales (PCA).

1.9.4 Regresión lineal múltiple inversa.

Asume que la concentración es función de la absorbancia. El modelo sigue la ecuación inversa de la ley de Beer, y la regresión se escribe como

$$Y_i = b_0 + b_1 x_{i1} + \dots + b_{k-1} x_{i,k-1} + e_i \dots (30)$$

donde la concentración actúa como variable dependiente Y, mientras que los valores espectrales (absorbancia, derivadas, log (1/R), etc) registrados a distintas longitudes de onda son las variables independientes. Si se desea conocer la concentración de una mezcla (o algunas mezclas) que contienen P analitos, se registran los espectros de M muestras para la calibración y se obtiene una ecuación a resolver del siguiente tipo.

$$Y = XB + E \dots (31)$$

Donde la matriz Y (M x P) contiene las concentraciones, y la matriz X (M x K) los datos espectroscópicos. E (M x P), es la matriz de los residuales aleatorios de las concentraciones y la matriz B (K x P), es la matriz de los regresores desconocida que se calcula en la calibración. Se asumen que el error está en las concentraciones, por lo que el método minimiza el cuadrado de los errores en las concentraciones.

Utilizar este modelo tiene la ventaja de que no es necesario conocer todas las especies absorbentes de la mezcla para la cuantificación de los P analitos en los que estamos interesados. Sin embargo, los componentes no incluidos en la cuantificación deben estar presentes en todas las muestras y son modelados implícitamente. Esta característica ha hecho que el método fuera utilizado ampliamente, especialmente en espectroscopia infrarroja, aunque en la actualidad existe una tendencia a su sustitución por métodos de compresión de variables como PCR o PLS.

La solución por mínimos cuadrados de la ecuación de calibración es

$$\hat{B} = (X^T X)^{-1} X^T Y \dots (32)$$

Una vez obtenida la matriz \hat{B} , para una nueva muestra, las concentraciones de los diferentes analitos se pueden hallar a partir de los datos espectrales X de la muestra, ecuación (33), donde el superíndice T (traspuesta) indica que son vectores fila.

$$y = X^T \hat{B} \dots (33)$$

La mayor desventaja es que el número de muestras ha de ser mayor que el número de variables, por lo que el modelo se restringe únicamente a unas pocas longitudes de onda. Seleccionar cuántas y cuáles serán las variables que utilizar es una cuestión difícil. Además, cuando se utiliza un número elevado de longitudes de onda se pueden tener los mismos problemas de colinealidad que mediante la calibración clásica, lo que disminuye la precisión de los resultados. Así pues, la mejoría en la precisión y las ventajas del uso de espectros completos no son posibles en el método inverso⁴⁴.

1.9.5 Análisis de componentes principales (PCA)⁴⁴.

El objetivo de esta técnica principalmente es la clasificación, destacando las relaciones existentes entre las diferentes muestras, y en la reducción de datos, paso previo en diferentes tipos de calibración.

PCA es una técnica multivariable en la cual un número de variables más o menos correlacionadas son transformadas a otro número menor de variables no correlacionadas. Esta colinealidad significa que la matriz de datos X tiene algún tipo de variabilidad dominante que lleva la información principal; el objetivo de PCA es eliminar la información redundante y la variabilidad debida al ruido.

Un espectro medido a K longitudes de onda, constituye un conjunto de K variables que puede ser descrito matemáticamente como un vector. Se puede construir un espacio de K dimensiones de forma que cada dimensión corresponda a una de las longitudes de onda, y se puede representar el mismo objeto como un punto en este nuevo espacio. Si tenemos M muestras, se pueden representar como otros tantos puntos en el espacio de K dimensiones. Si no tiene nada en común los unos con los otros, los M puntos estarán dispersos en el espacio, pero si los M espectros están relacionados los M puntos aparecerán agrupados, como se ilustra en la figura 1.11.

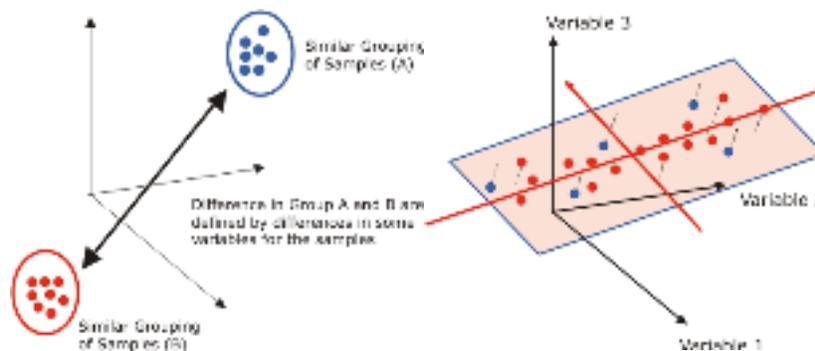


Figura 1.11. Representación gráfica del ajuste del conjunto de las muestras a un componente principal en PCA. Esquema tomado del tutorial del software *The Unscrambler X 10.4* de CAMO Software AS.

El objetivo del PCA es hallar las direcciones en que están agrupados los M puntos de los objetos en el espacio de K variables, y reducir el sistema inicial K dimensional a uno A dimensional, con $A < K$, manteniendo la información relevante del sistema. Geométricamente es un cambio de ejes, representando esas muestras en un nuevo sistema de coordenadas con un número inferior de ejes al utilizado inicialmente. Esto también se ilustra en la figura 1.11 donde cada punto representa una muestra.

Encontrar las direcciones en el espacio a través del cual la distancia (o la dispersión) de los puntos es mayor, también se puede interpretar como encontrar las combinaciones lineales de las variables iniciales que contribuyen más a maximizar la diferencia entre muestras. Estas direcciones, o combinaciones son llamadas componentes principales (PCs). Estos se calculan iterativamente, de tal manera que el primer PC es la dirección que lleva la mayor cantidad de información (o en términos estadísticos la mayor cantidad de varianza explicada), el segundo PC es perpendicular al primero y lleva la máxima cantidad de información restante y, por consiguiente, hasta que toda la variación entre las muestras haya sido contemplada. Estos PCs forman un nuevo conjunto de ejes de coordenadas los cuales presentan dos ventajas sobre los ejes (o variables) originales, estas son a) los PCs son ortogonales el uno al otro, b) están jerarquizados, por lo que cada uno lleva más información que otro, y subsecuentemente, se puede priorizar la interpretación enfocándose en los primeros PCs.

El ruido presente en los resultados, la presencia de otras especies, la desviación del cumplimiento de la ley de Beer, comportamientos no lineales, entre otros factores, influyen en “la falta de ajuste” de las muestras a un plano, por lo que se requiere un espacio dimensional mayor. El espacio tendrá tantas dimensiones como fuentes de variabilidad en las muestras; así, un sistema de tres componentes vendría definido por un espacio tridimensional, uno de cuatro por

un sistema tetradimensional, y así sucesivamente, pero siempre por un volumen de menor dimensión al original. Para poder definir esos ejes, matemáticamente se utilizan los cosenos de los ángulos que forman cada uno de estos nuevos ejes con los ejes antiguos, estos nuevos entes matemáticos se conocen como loadings, y las coordenadas de las muestras en estos nuevos ejes son los scores⁴⁴.

Matemáticamente, la matriz de datos X se descompone en el producto de dos matrices, T (matriz de scores) y P (matriz de loadings), más una matriz E de residuales de X.

$$X = TP^T + E \dots (34)$$

El cálculo matemático se limita a calcular los vectores propios y valores propios de una matriz. Se puede demostrar que, si las variables X han sido centradas, los vectores de los loadings p_a (con $a = 1, 2, \dots, A$, donde A es el número de componentes principales) son los vectores propios de la matriz $(X^T X)$, y que los vectores de scores t_a son los vectores propios de la matriz $(X X^T)$.

Una de las propiedades importantes del PCA es que la matriz de loadings P se puede encontrar mediante un ajuste de mínimos cuadrados de X en la matriz de scores T, del mismo modo que T se puede encontrar por un ajuste por mínimos cuadrados de X en P. Esta propiedad llevó al desarrollo de un algoritmo para el cálculo de los vectores propios y valores propios denominado NIPALS. Dicho algoritmo ha sido muy utilizado cuando se desean obtener sólo los primeros componentes principales, sin necesidad de calcular todos los vectores propios de una matriz, ya que es muy simple y de fácil programación.

Mediante este algoritmo se halla primero, la dirección en la que la variabilidad de los objetos es más importante, a continuación, la dirección que le sigue en importancia, y así sucesivamente. Para ello, se toma cualquier vector en el espacio de K dimensiones, y se hace girar a través del origen buscando la posición que se ajusta mejor con la dirección principal de los datos. Los puntos se proyectan en este eje P1, y se calcula la varianza de éstos; habrá un ángulo para el que la varianza sea máxima, y en esa posición el vector P1, es el primer componente principal (un vector que describe de la mejor manera posible la dirección principal de la variabilidad de los puntos). Los cosenos directores de este vector son los loadings, y nos indican qué posición es la que ocupa ese nuevo eje en el espacio de K variables. Proyectando los puntos en el espacio de K dimensiones (los objetos) sobre este vector, se hallan las coordenadas de los puntos con respecto al vector del primer componente principal, los scores.

Si se multiplican los scores, t, por los loadings, p^T , se obtendrá una reconstrucción de la matriz original que llamaremos matriz X_{cal} , X_{cal} será distinta de la original, pero constituirá la mejor reproducción posible de X como producto de un vector columna y otra fila.

$$X_{cal} = tp^T \dots (35)$$

En un segundo paso, se puede calcular un segundo componente principal con un vector de loadings y su correspondiente vector de scores. Geométricamente, para calcular el segundo vector de loadings, se toma un vector ortogonal al primero y se gira alrededor del origen hasta que se halla la dirección de máxima varianza de los objetos (una vez restado el efecto del primer componente principal). Al calcular un componente principal ortogonal al primero permite que estos dos vectores no estén correlacionados, eliminando los problemas de colinealidad que se podían tener al utilizar las variables originales. Ahora los dos vectores de scores forman una matriz $(M \times 2)$, T; y los dos vectores de loadings forman una matriz $(2 \times K)$, P^T .

El producto TP^T da una mejor aproximación de X que la que se obtendría antes con tp^T . Para una reproducción perfecta de X se necesitarían K vectores de loadings y scores, sin embargo, es posible representar la matriz original X con un número $A < K$ de vectores.

$$X = t_1 p_1^T + t_2 p_2^T + \dots + t_n p_n^T + E \dots (36)$$

Ya que la información relevante está contenida en los n primeros componentes, mientras que los últimos sólo describen variaciones debidas al ruido. Expresado en términos físicos, el número de vectores loadings será igual al número de fuentes sistemáticas de variación de los datos⁴⁴.

Cada componente del modelo de PCA se caracteriza por tres conjuntos complementarios de atributos, scores, loadings y residuales. Los scores describen la estructura de los datos en términos de patrones, y así muestran diferencias o similitudes. Cada muestra tiene un score en cada PC, este indica la posición en el PC y por lo tanto su coordenada en este mismo PC. Los scores pueden ser interpretados como sigue: describen las características principales de la muestra, relativas a las variables con altos loadings en el mismo PC. Muestras con scores similares a través del mismo PC son similares. Por el contrario, muestras para los que los scores difieren grandemente son muestras diferentes una a la otra respecto a estas variables. Por lo general se muestran en un gráfico en el cual se contrasta un PC contra otro. Sin embargo, los PC también se pueden representar como una línea para describir procesos de evolución temporal.

La importancia relativa de cada componente principal se expresa en términos de la cantidad de varianza de los datos originales que explica. Existen dos formas de verlo, por medio de loadings o por residuales. Los loadings, describen la estructura de los datos en términos de las contribuciones de las variables y las correlaciones. Cada variable analizada tiene un loading en cada PC, el cual refleja la cantidad de contribución de la variable individual al PC. Se representan típicamente mediante una línea en el análisis de datos espectrales o en un mapa en el análisis de datos sensoriales o procesos.

Los residuales se expresan como la diferencia de las coordenadas originales y las coordenadas proyectadas en el modelo (un hiperplano generado por los componentes del modelo). Los residuales totales es un vector que puede ser descompuesto en tantos elementos como sus componentes.

La traducción al español de los términos scores y loadings, aun en literatura especializada española, no se suele realizar por que se presta a confusión con otros conceptos. Scores se llega a traducir como “coordenadas principales” o “puntuaciones”, mientras que loadings se traduce como “cargas” o “pesos”⁴⁴.

1.9.6 Regresión por cuadrados mínimos parciales, PLSR.

PLS fue creado alrededor de 1975 por Herman Olea Andreas Wold con el objetivo de modelar colecciones de datos en términos de cadenas de matrices (bloques), llamados también modelos de trayectoria. De lo cual surgió una simple pero eficiente manera de estimar parámetros en estos modelos llamado mínimos cuadrados parciales iterativos no lineales (NIPALS, del inglés Non – linear Iterative Partial Least Squares), dejando posteriormente solo el acrónimo PLS.

De manera general, el parámetro de cada modelo es estimado iterativamente como la pendiente de una regresión bivariada (cuadrados mínimos) entre la columna o el renglón de la matriz conocida como la variable Y , y otro parámetro del vector asignada como variable X . El carácter “*parcial*” en PLS indica que es una regresión parcial, dado que el vector x es considerado como fijo en la estimación, lo que da paso a una multiplicación matriz – vector como equivalente a un conjunto de regresiones simples bivariadas. Esto genera una interesante conexión entre dos operaciones clave en algebra matricial y estadística, así como una forma sencilla de manejar datos incompletos⁴⁷.

Por 1980, el modelo más simple de PLS para dos bloques (X y Y) fue ligeramente modificado por Svante Wold y Harald Martens con el objetivo de mejorar el ajuste de datos en áreas científicas y tecnológicas, y mostrar la utilidad en el manejo de conjuntos de datos complejos donde la regresión ordinaria o tradicional es difícil o imposible de aplicar. La

regresión por mínimos cuadrados parciales es una generalización de la regresión lineal múltiple MLR, pero que a diferencia de MLR, se pueden analizar datos muy colineales (correlacionados), con ruido y con múltiples variables X, además de modelar simultáneamente diversas variables respuesta, Y⁴⁷.

El problema de regresión, es decir, la cuestión de cómo modelar una o varias variables dependientes, o respuestas Y, por medio de un conjunto de variables predictoras X, es uno de los problemas más comunes de los datos analíticos en disciplinas científicas y tecnológicas. Algunos ejemplos en química van desde relacionar Y = propiedades de muestras químicas con X = su composición química; relacionar Y = la calidad y cantidad de productos manufacturados con X = las condiciones del proceso de manufactura o fabricación; y Y = propiedades químicas, reactividad o actividad biológica de un grupo de moléculas con X = la estructura química (codificada mediante variables – X). Este último modelo se conoce como relación cuantitativa estructura – actividad (QSAR, Quantitative Structure – Activity Relationship) y relación cuantitativa estructura – propiedad (QSPR, Quantitative Structure – Property Relationship).

Por lo general, el modelado de la matriz Y por las variables X se hace por MLR, siempre y cuando las variables – X están parcialmente o no correlacionadas, esto significa X tiene un rango completo. Con el instrumental de medición moderno, esto incluye a espectrómetros, cromatógrafos entre otros, las variables – X tienden a presentar correlación. Por esta razón no se le llaman “independientes”, sino “predictoras”, o solo variables X, debido a la presencia de correlación, ruido o datos incompletos. Al manejar numerosas variables X y respuestas Y, PLSR permite abordar problemas más complejos que antes y por lo tanto llevar a cabo un análisis de los datos de manera más real⁴⁷.

PLS fue presentado como una modificación del algoritmo de NIPALS para hallar componentes principales y se ha aplicado en quimiometría como una alternativa a la regresión ordinaria por mínimos cuadrados para la resolución de problemas que presentan grandes colinealidades o en los que se debían calcular variables Y correlacionadas. La diferencia con PCR radica en que, en este caso, se intenta que los primeros componentes principales contengan la mayor información para la predicción de las muestras. Para ello, durante la etapa de calibración, el algoritmo PLS utiliza tanto la información contenida en la matriz de datos espectroscópicos (matriz X), como la información contenida en la matriz de concentraciones (matriz Y); teniendo en cuenta ambas informaciones el método reduce el impacto de grandes, pero irrelevantes variaciones en X en el calibrado⁴⁴.

La relación entre las variables Y y las X se establece a través de unas variables auxiliares, llamadas variables latentes, factores o componentes PLS, cada una de las cuales es una combinación lineal de las variables x_1, x_2, \dots, x_k , y que tiene una gran similitud con los componentes principales que se hallaban al realizar PCA y que se utilizan en PCR.

Antes de realizar la descomposición en factores, las matrices X e Y se centran y autoescalan a varianza uno como en el caso de PCA. Cada una de las matrices se descompone en una suma de A factores ($A \leq K$) de forma que, simultáneamente se calcula:

$$X = TP^T + E = \sum_{a=1}^A t_a p_a^T + E \quad \dots (37) \quad Y = UQ^T + F = \sum_{a=1}^A u_a q_a^T + F \quad \dots (38)$$

donde, si tenemos M muestras, A factores, K variables y P analitos, las matrices T y U, de dimensiones (MxA), son, respectivamente, las matrices de scores de los bloques X e Y. Las matrices P^T y Q^T son las matrices de loadings de los bloques X e Y, con dimensiones (AxK) y (AxP), mientras que E y F son las matrices de residuales del bloque X y del bloque Y respectivamente.

En este caso, los loadings no coinciden exactamente con la dirección de máxima variación, como en el caso de PCA, puesto que están corregidos para conseguir una óptima capacidad predictiva para la matriz Y. Si sólo se desea calcular una única concentración de las presentes en la matriz Y, no incluyendo en el cálculo las otras (aunque se conozcan), el

algoritmo recibe el nombre de PLS – 1 y se puede considerar una simplificación del algoritmo global también conocido como PLS – 2.

En la calibración se calcula la matriz de regresores \hat{B} y el vector \hat{b}_0 que permiten realizar la predicción de una muestra sin necesidad de descomponerla en matrices de scores y loadings. Así, si el espectro de una muestra viene dado por el vector x_i , y las concentraciones de los analitos por Y ; la ecuación de regresión queda como:

$$y_i^T = \hat{b}_0 + x_i^T \hat{B} \dots (39)$$

El objetivo de la calibración es obtener unos parámetros que permitan calcular la concentración de futuras muestras de forma que, para cada objeto i y variable j , el residual de las concentraciones calculadas f_{ij} sea el menor posible, donde \hat{y}_{ij} es la concentración calculada.

$$f_{ij} = \hat{y}_{ij} - y_{ij} \dots (40)$$

De hecho, lo que se desea minimizar es algún tipo de error de predicción medio para el conjunto de muestras a la que se aplica la calibración. Para evaluar esta capacidad predictiva se suele usar la suma del cuadrado de los residuales, denominado habitualmente PRESS (del inglés Predicted Residual Error Sum of Squares) o su valor medio obtenido dividiendo el PRESS por el número de muestras (MSEP), donde M_{pr} es el número de muestras de predicción.

$$MSEP = \frac{\sum_{i=1}^{I_{pr}} (\hat{y}_i - y_i)^2}{M_{pr}} \dots (41)$$

Existen dos metodologías básicas para la construcción del modelo. Si se dispone de un número suficientemente grande de muestras de composición conocida, estas se dividen en dos conjuntos, uno que constituye propiamente dicho el conjunto de calibración y otro utilizado para comprobar la capacidad predictiva de los distintos modelos desarrollados (Test Set). Cuando el número de muestras disponible es relativamente pequeño, la metodología a seguir es la denominada validación cruzada (Cross – Validation), la cual utiliza muestras del bloque de calibración para comprobar el modelo. Mediante este método el conjunto de muestras de calibrado se divide en varios bloques o segmentos. El modelo se construye tantas veces como número de segmentos se ha elegido, utilizando un segmento como bloque de datos para comprobar los resultados y el resto para construir el modelo, de forma que cada vez se deja un segmento fuera. Esto se realiza para cada factor, calculando el MSE para cada segmento y acumulándolo de forma que se consiga una buena estimación del poder predictivo de las muestras de calibrado.

El MSECv (Mean Squared Error of Cross – Validation) para cada factor y cada analito se presenta en la ecuación (42), M_c es el número de muestras de calibración.

$$MSECv = \frac{\sum_{i=1}^{I_c} (\hat{y}_i - y_i)^2}{M_c} \dots (42)$$

Para poder asegurar la bondad de un modelo en la predicción de muestras distintas a las utilizadas en la calibración, es necesario realizar un proceso de validación del mismo: el estudio cuantitativo de los resultados de la aplicación del modelo construido con los datos de calibración a nuevas muestras. Se dice que los modelos calculados como se han indicado arriba han sido construidos con validación externa (cuando se utiliza Test Set) y validación interna (cuando se

utiliza Cross Validation). En cualquier caso, esas muestras de validación se han utilizado, aunque sea de forma indirecta, para construir el modelo, por lo que es conveniente utilizar un tercer conjunto de muestras para comprobar la capacidad predictiva en muestras completamente ajenas al proceso de calibración.

Tanto el PRESS como el MSEP son función del cuadrado de los residuales, lo que dificulta su interpretación. Para facilitarla es frecuente la utilización de su raíz cuadrada, RMSEP (Root Mean Squared Error of Prediction) vienen dados por la ecuación (43).

$$RMSEP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{I_{pr}} (\hat{y}_i - y_i)^2}{M_{pr}}} \dots (43)$$

Puesto que el método más usual de construcción del modelo es el de la validación cruzada, una forma muy popular de seleccionar el número de factores óptimo es la sugerida por Wold, que consiste en representar el valor de MSECv frente al número de PCs y buscar el mínimo. Se parte de la idea de que el error disminuye al aumentar el número de PCs que se utilizan en el modelo, hasta que llega un momento en que los nuevos PCs introducidos únicamente explican ruido y el MSECv vuelve a aumentar debido al sobreajuste del modelo. Aunque es una idea razonable, el hecho de utilizar únicamente un número limitado de muestras (como máximo todas las presentes en el conjunto de calibración) hace que el método este sujeto a error y que genere un sobreajuste de los datos. Otros autores prefieren utilizar el primer mínimo local que aparece en la representación de MSECv versus el número de PCs, aunque puede ser que en este caso se produzca un subajuste de los datos.

Para reducir el riesgo de sobreajustes se ha propuesto el uso del número mínimo de componentes cuyo PRESS o MSECv no difiera significativamente del valor mínimo. Para ello se aplica un test F, siendo bastante popular el uso de un nivel de significación $\alpha = 0.25$, propuesto empíricamente por Haaland y Thomas⁴⁴.

Algunos de los ejemplos en los cuales se reporta el uso de técnicas quimiométricas para generar un modelo de calibración multivariable que estime la concentración simultánea de especies químicas con optomembranas o en métodos de análisis colorimétrico se presentan en la tabla 1.8.

Tabla 1.8. Ejemplos de calibración multivariable para la determinación simultánea de dos especies químicas.

Polímero	Detector	Analitos	pH	Técnica quimiométrica	Técnica Instrumental	Bibliografía
PVC	1,3 – di(2 – metosifenil) triazeno	Th ⁴⁺ , UO ₂ ²⁺	3.0	PLS1 (Th ⁴⁺ +4VL) PLS1 (UO ₂ ²⁺ +3VL) PLS2 (4VL) ANN (2 neuronas)	Espectroscopia UV – visible	48
CTA	Cristal violeta	Sulfito SO ₃ ²⁻ Sulfuro S ²⁻	7.0	PLS1	Espectroscopia UV – visible	49
NO PRESENTA	Antrona	Glucosa Ácido glucurónico	NO REPORTA	PLS	Espectroscopia UV – visible	50
NO PRESENTA	Calmagita	Ca(II) Mg(II)	10.20	RBF – PLS	Espectroscopia UV – visible	51
Amberlita XAD – 4	Br – PADAP	Zn(II)Hg(II) Cd(II)	8.0	ANN (11 neuronas)	Espectroscopia de reflectancia	52

1.9.7 Validación⁵³.

Los modelos de calibración o regresión por lo general se hacen para hacer algún tipo de predicción. La validación de un modelo estima que tan útil es el modelo construido para hacer predicciones. Si la incertidumbre acerca de la predicción es razonablemente baja, el modelo puede considerarse válido. Se pueden contemplar tres métodos para estimar la viabilidad de un modelo y su capacidad de predicción, estos son:

A. Validación con un conjunto de prueba (*test set validation*).

Consiste en probar el modelo con un subconjunto de muestras disponibles, las cuales no se tomaron en cuenta en la construcción de modelo y que contemplan la misma representatividad de las muestras empleadas en la construcción del modelo de calibración.

B. Corrección por apalancamiento (*leverage correction*).

Es una técnica parecida a la validación cruzada, se estiman los residuales de la predicción sin llevar a cabo dicho proceso, partiendo de la diferenciación selectiva de las muestras con bajo apalancamiento (esto es baja influencia en el modelo) de las muestras con alto grado de apalancamiento.

C. Validación cruzada (*cross validation*).

Usar un conjunto de datos de prueba para determinar la calidad de las predicciones es una forma de validación. El conjunto de prueba puede ser obtenido, experimentalmente, en una gran cantidad de formas. Por ejemplo, en el análisis de sesenta muestras de jugo de naranja, se pueden dividir aleatoriamente treinta muestras para el conjunto de muestras de calibrado y treinta muestras para la validación. De otra manera, el conjunto de muestras destinadas a la validación se puede llevar a cabo en un laboratorio independiente. Este concepto ayuda a la introducción de la idea de la validación cruzada.

En la validación cruzada, el conjunto de muestras que se tiene contemplado inicialmente se utiliza para construir y probar el modelo. Alguna muestra o una fracción de las muestras se dejan fuera del conjunto de entrenamiento o calibración y el modelo se construye con este último conjunto. Las muestras que se dejaron fuera del conjunto de entrenamiento se utilizan en la predicción y en el cálculo de los residuales de predicción. Este proceso es iterativo, es decir, se va repitiendo con otro subconjunto del conjunto de calibración hasta que cada muestra haya sido dejada fuera alguna vez. Los diferentes residuales de predicción calculados se combinan para estimar la varianza residual de la predicción y el RMSEP.

Existen diversas versiones de la validación cruzada, por ejemplo:

- a. *Validación cruzada completa (full cross – validation)*. En este tipo de validación cruzada se deja fuera únicamente una muestra a la vez del conjunto de entrenamiento y el modelo de calibrado se construye con el resto de muestras. Es decir, el conjunto de entrenamiento o calibración posee $N - 1$ muestras, donde N representa al número de muestras iniciales totales.
- b. *Validación cruzada segmentada (segment cross – validation)*. Se deja fuera del conjunto de calibración una fracción de las muestras a la vez.
- c. *Validación cruzada por interruptor de prueba (test – set switch)*. Se divide al conjunto de datos en dos subconjuntos, cada uno de los cuales es alternativamente utilizado como subconjunto de entrenamiento y como subconjunto de prueba.

CAPITULO II

OBJETIVOS E HIPÓTESIS.

2.1 Objetivo general.

Desarrollar y evaluar la implementación de una optomembrana polimérica para la identificación colorimétrica y cuantificación simultánea de los cationes metálicos Pb(II), Cu(II) y Zn(II) en fase acuosa implementando técnicas quimiométricas.

2.2 Objetivos específicos.

Evaluar la compatibilidad química entre diferentes polímeros derivados de la celulosa y plastificantes para la síntesis de una optomembrana polimérica, de acuerdo con las diferentes características físicas requeridas para implementarla como sensor colorimétrico.

Preparar y caracterizar por espectroscopía ultravioleta – visible y espectroscopía de infrarrojo la optomembrana.

Evaluar las diferentes variables físicas y químicas (área de contacto, volumen de la disolución, concentración del M(II), sitios activos de la membrana) que operan en el proceso de la detección de cationes metálicos con el sensor polimérico.

Evaluar la influencia del pH en la detección de cationes metálicos por el polímero.

Evaluar la durabilidad temporal y reversibilidad de la señal analítica del sensor.

Construir un modelo de calibración de la optomembrana polimérica implementando alguna técnica quimiométrica.

Evaluar la capacidad colorimétrica y cuantitativa del sensor polimérico.

2.3 Hipótesis.

Si es posible la implementación de agentes metalócromicos muy conocidos en la química de titulación complejométrica cuantitativa en soportes poliméricos, entonces se puede construir un sensor polimérico que pueda proporcionar información cuantitativa y visual de la presencia de cationes metálicos en aguas naturales.

CAPITULO III

PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Reactivos y materiales.

Los polímeros utilizados como soporte en la síntesis de las películas de este trabajo fueron los siguientes: triacetato de celulosa – CTA – (Fluka, lote E356498/IV), acetato de celulosa – CA – (Aldrich, 39.8% p/p de acetato, lote 12927DH), acetato butirato de celulosa – CAB – (Aldrich, 13.5% p/p de acetato 37% p/p de butirato, lote 04902LC), acetato propionato de celulosa – CAP – (Aldrich, 2.5% p/p de acetato 45% p/p de propionato, lote 11928MC) y acetato hidrógeno ftalato de celulosa – CAH – (Aldrich, lote 10723LC).

Los plastificantes empleados en la formulación de las películas poliméricas son los siguientes: fosfato de tris(2-butoxietilo) – TBEP – (94%, Aldrich, lote 0990IEW), fosfato de tris(2-etilhexilo) – TEHP – (97%, Aldrich, lote 04111AU), 2 – nitrofenil octil éter – NPOE – (99%, Aldrich, lote BCBP8054V), difosfonato de tetraisopropilmetileno – TIMP – (97%, Aldrich, lote 04819AN), fosfonato de butil dibutilo – DBBP – (Rhodia, lote 09012030DR).

El colorante o agente metalocrómico que se utilizó en la detección de los cationes metálicos en el polímero fue 1-(2-piridilazo)-2-naftol, un polvo de color naranja oscuro (Sigma Aldrich, grado indicador, lote 101036, CAS 85-85 -8, $C_{15}H_{11}N_3O$, P.M. 249.27, P.F. 138 C).

Los disolventes orgánicos que se utilizaron en la preparación de las películas poliméricas son etanol CH_3CH_2OH (99%, Analytika, lote CO8JCE1401) y cloruro de metileno CH_2Cl_2 (99%, Alvi).

Las disoluciones de los iones metálicos Pb(II), Zn(II) y Cu(II) utilizadas en los diferentes experimentos se prepararon pesando la cantidad necesaria a partir de las sales metálicas siguientes: nitrato de plomo $Pb(NO_3)_2$ un sólido cristalino de color blanco, cloruro de cobre dihidratado $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ un sólido cristalino de color azul – verde, cloruro de zinc $ZnCl_2$ un sólido cristalino de color blanco.

Las soluciones de los experimentos a pH entre 5 y 6 fueron amortiguadas con ácido 2-(N-morfolin)etanosulfónico – MES – (99.5%, Sigma, lote SLBL9138V), a concentración 0.01 M (1.9622g de MES se disuelve en 1000 mL de agua desionizada). Para los experimentos a pH entre 7 y 9, las soluciones se amortiguaron con tris(hidroximetil)aminometano – TRIS – (99.8%, Aldrich, lote 03015LS), preparando una solución 0.01M (1.2138 g de TRIS en 1000 mL de agua desionizada). El ajuste de estas soluciones amortiguadas se realizó con soluciones de ácido nítrico HNO_3 1 M, la cual se obtuvo tomando una alícuota de 35 mL de ácido nítrico HNO_3 (65.4%, J. T. Baker, lote XO4C20) y NaOH 1 M, preparada a partir de disolver 20.62g de lentejas de hidróxido de sodio NaOH (97%, Meyer, lote L0613241) en 500 mL de agua desionizada.

Los estándares para las curvas de calibración, y la validación de las muestras por espectroscopia de absorción atómica fueron los siguientes: estándar para espectroscopía de absorción atómica Pb 1000 ± 4 mg L^{-1} Fluka Analytical Lote 1393733 $c(HNO_3) = 2\%$ p/p; estándar para espectroscopía de absorción atómica Zn 1000 ± 4 mg L^{-1} Fluka Analytical Lote BCBF5816V $c(HNO_3) = 2\%$ p/p; estándar para espectroscopía de absorción atómica Cu 1000 ± 4 mg L^{-1} Fluka Analytical Lote BCBL1118V $c(HNO_3) = 2\%$ p/p.

Uno de los reactivos que se utilizaron para regenerar la señal de las optomembranas fue el EDTA (99.8 %, J. T. Baker, P. M. 372.252 lote H20478, $Na_2C_{10}H_{14}N_2O_8 \cdot 2H_2O$) al 0.01 M, el cual se preparó disolviendo 0.7460 g de la sal dihidratada de EDTA en 200 mL de agua desionizada.

De los estándares anteriores se tomó una alícuota para preparar las soluciones madre de los diferentes cationes metálicos M(II) y preparar los estándares de las curvas de calibración. De estas soluciones madre también se tomó la alícuota respectiva para preparar el verificador de sensibilidad (sensitivity check) que se utiliza en la optimización de las condiciones de medición en el espectrofotómetro de absorción atómica.

3.2 Instrumentación.

Las lecturas de pH se realizaron con un electrodo de vidrio marca Cole – Parmer acoplado a un potenciómetro marca Metrohm 620.

Los espectros uv – visible de las optomembranas se obtuvieron a partir de una muestra de 3 cm de largo por 1.5 cm de ancho del polímero, específicamente de la parte central E (ver figura 3.5), la cual se colocó en la celda de medición de un espectrofotómetro ultravioleta – visible de doble haz marca Perkin Elmer modelo Lambda 2 controlado por el software UV WinLab 2.0 (figura 3.1). En cada espectro se hizo un barrido de 700 nm a 350 nm con una velocidad de 240 nm min^{-1} , con un número de ciclos de 1 y una resolución de 1 nm. Como muestra blanco se utilizó una película polimérica incolora de CTA – TEHP de composición 33 % p/p de CTA y 67 % p/p de TEHP.



Figura 3.1. Espectrofotómetro UV – Visible Perkin Elmer Lambda 2.

En la imagen de la izquierda que se presenta en la figura 3.2 se muestra el camino del haz de luz incidente (flecha amarilla) sobre la optomembrana y el haz de luz que contiene la información hacia el detector (flecha verde).

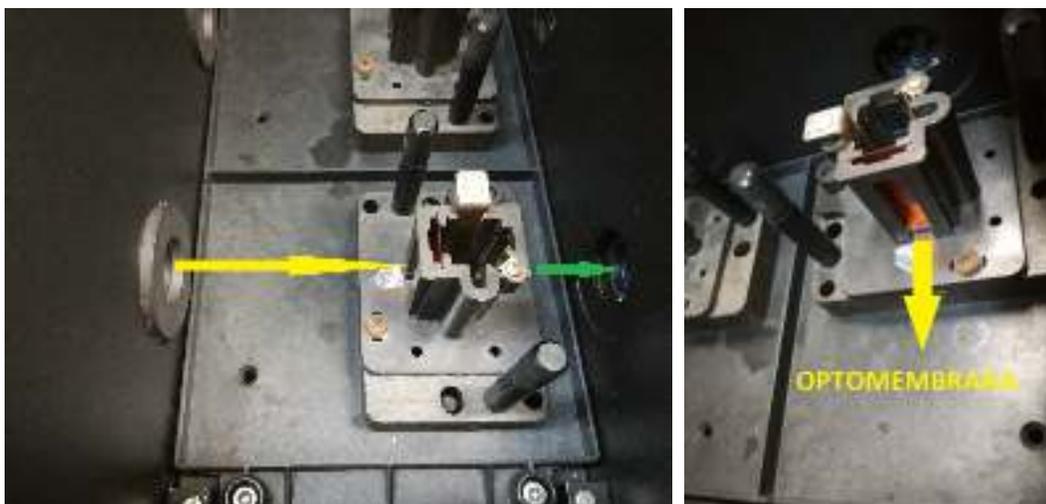


Figura 3.2. Montaje de la muestra de la optomembrana en la celda de detección del espectrofotómetro ultravioleta – visible.

La caracterización por espectroscopía de infrarrojo se realizó con espectrómetro de infrarrojo con transformada de Fourier, marca Perkin Elmer modelo Spectrum GX.

La validación y cuantificación de las muestras se realizó con un espectrómetro de absorción atómica, marca Perkin Elmer modelo 3100, con lámparas de cátodo hueco para plomo y cobre marca Perkin Elmer, número de serie DE85DB y 3394E3A respectivamente. La medición de zinc en solución acuosa se llevó a cabo con una lámpara de descarga de electrodo marca Perkin Elmer, número de serie 02369. Las condiciones de medición en AAS se reportan la tabla 3.1.

Tabla 3.1. Condiciones de medición en AAS para plomo, cobre y zinc.

Metal	λ (nm)	Rendija	Nebulizador	Verificador de sensibilidad mg L ⁻¹	Flama
Pb	217.0	0.7	Bola de impacto	4.0	aire – acetileno
Cu	324.8	0.7	Bola de impacto	2.0	aire – acetileno
Zn	213.9	0.7	Flow spoiler	1.0	aire – acetileno

3.3 Software.

El análisis estadístico de los datos se llevó a cabo con el programa Statgraphics Centurion XVI.I, mientras que la construcción del modelo de calibración se empleó un programa comercial especializado para análisis multivariable The Unscrambler X 10.4 (64 – bit).

La obtención y tratamiento de los espectros infrarrojo se obtuvieron con el programa Spectrum versión 5.0.2 que controla al instrumento, mientras que los espectros de UV – Visible se obtuvieron con el programa WinLab 2.0 presente en la computadora que está conectado al espectrómetro. La edición de los espectros ultravioleta – visible se realizó con SpectraGryph spectroscopy versión 1.0.7.

3.4 Procedimiento experimental.

3.4.1 Preparación de las optomembranas.

Para un lote de diecinueve películas se pesó por separado 1600 mg de CTA, 3200 mg de TBEP y 15 mg de PAN y se disuelven en agitación continua con una barra magnética durante 120 minutos en una mezcla de 40 mL de etanol y 100 mL de diclorometano. La mezcla anterior es de color amarillo – naranja y translúcida, esta se vierte en un matraz volumétrico de 200 mL, se afora con diclorometano y se homogeniza. Se toma una alícuota de 10 ml y se vierte en una caja Petri de 5 cm de diámetro marca Steriplan, se tapa y se deja evaporar la mezcla al menos 48 horas, a temperatura y humedad ambiente. Finalmente se obtiene una película polimérica, translúcida de color amarillo, como se muestra en la figura 3.3.



Figura 3.3. Optomembrana de CTA – TEHP – PAN.

3.4.2 Sistema experimental de agitación.

La extracción de los cationes metálicos M(II) con la optomembrana polimérica de CTA – TEHP – PAN para la formación del complejo $MPAN^{n+}$ (donde M representa a alguno de los cationes metálicos estudiados; Pb(II), Cu(II) o Zn(II)) en el polímero se realizó colocando el polímero anterior en contacto con 25 mL de una disolución a pH y concentración definida (según el experimento) del catión metálico M(II) en un vaso de precipitado de 250 mL marca KIMAX sobre un agitador de plato orbital marca IKA modelo KS 260 (figura 3.4) a una velocidad de $1/100 \text{ min}^{-1}$ durante 60 minutos. El objetivo de utilizar este tipo de agitación ondular fue para simular la operación de este polímero detector sobre cuerpos de agua superficiales y estáticos como lagunas.



Figura 3.4. Montaje del sistema de agitación con la optomembrana de CTA – TEHP – PAN.

3.4.3 Medición del espesor, diámetro y peso de la optomembrana.

La medición del espesor de la optomembrana se realizó en nueve puntos (A – I) de la parte central del polímero como se muestra en la figura 3.5 para 9 películas de diferentes lotes con un micrómetro electrónico marca Fowler IP54. El diámetro de la membrana se midió con un calibrador vernier marca Truper modelo CAL – 6MP para 9 películas de diferente lote.

El peso promedio de la optomembrana se determinó para 18 polímeros de diferentes lotes con una balanza analítica marca Mettler modelo AE240 con una incertidumbre de $\pm 0.0001 \text{ g}$.

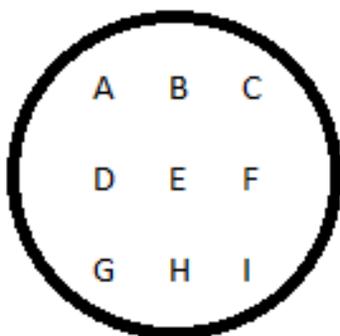


Figura 3.5. Sitios de medición del espesor de la película polimérica de CTA – TEHP – PAN.

3.4.4 Evaluación de la formación del complejo MPANⁿ⁺ con el pH.

La dependencia de la formación de la especie complejada con el pH, tiene origen en las propiedades ácido – base que presenta el cromoforo. Estos experimentos se llevaron a cabo por duplicado.

Para este experimento se realizaron dos disoluciones a dos diferentes concentraciones, 10⁻⁴ M y 10⁻⁵ M, ajustadas a pH 5, 6, 7, 8 y 9 para cada catión metálico estudiado. El amortiguamiento de las disoluciones a pH ácidos, esto es 5 y 6, se llevó a cabo con MES a una concentración 0.01 M, mientras que las disoluciones a pH 7, 8 y 9 se utilizó el buffer TRIS a 0.01 M, ajustando con una cantidad de 4 a 18 gotas de NaOH o HNO₃ 1 M según sea el caso.

Se tomó un volumen de 25 mL de las disoluciones anteriores, las cuales se pusieron en contacto a cada una con una optomembrana de CTA – TEHP – PAN de composición 33 – 66 – 1 % p/p en un agitador de plato orbital a 1/100 min durante un lapso de 60 minutos. Una vez transcurrido este periodo, se obtuvo el espectro ultravioleta – visible de la parte central E, como se indica en la figura 3.2, del polímero sensor.

3.4.5 Evaluación del tiempo de detección del polímero.

La evaluación del tiempo de detección del polímero se realizó a tres diferentes concentraciones del catión metálico, 10⁻³ M, 10⁻⁴ M y 10⁻⁵ M, estas se realizaron por duplicado. Se tomó una sección rectangular del polímero detector de 4.5 cm² y se colocó en 6 mL de la disolución del catión metálico a una concentración molar definida y amortiguada a pH 6 con MES 0.01M. La disolución del catión M(II) y la optomembrana se colocaron en el agitador de plato orbital a 1/100 min durante un periodo de aproximadamente 120 minutos, tomando el espectro ultravioleta – visible de la película polimérica a 0 s, 5 s, 15 s, 30 s, 60 s, 90 s, 120 s, 5 min, 10 min, 20 min, 40 min y 60 min.

Las absorbancias del complejo MPANⁿ⁺ formado durante el transcurso del experimento reportadas en las gráficas de la sección 4.5 se determinaron a 560 nm para los experimentos con las disoluciones de Pb(II), a 561 nm para las disoluciones con Cu(II) y a 555 nm para los experimentos con el catión Zn(II).

3.4.6 Evaluación de la respuesta de la membrana en función de la concentración del catión metálico.

La respuesta del sensor polimérico en función de la concentración del catión metálico se realizó por duplicado. Para cada uno de los cationes metálicos estudiados se realizaron cinco disoluciones del catión respectivo a 10⁻³ M, 10⁻⁴ M, 10⁻⁵ M, 10⁻⁶ M y 10⁻⁷ M ajustadas a pH 6 con MES 0.01M. Se emplearon cinco optomembranas, las cuales se colocaron a cada una en 25 mL de las diferentes disoluciones anteriores, en un agitador de plato orbital a 1/100 min durante una hora. Transcurrido el tiempo de detección, se tomó una sección por duplicado de la parte central de la película y se obtuvo el espectro ultravioleta – visible.

El parámetro α a que se grafica contra el logaritmo de la concentración del catión metálico $\log C_{M(II)}$, se calcula con la ecuación (44).

$$\alpha = \frac{A - A_0}{A_1 - A_0} \dots (44)$$

donde A_0 y A_1 representan la absorbancia para el cromoforo totalmente complejado y no complejado, respectivamente. Un cambio en la banda de absorción es esencial para una adecuada respuesta del sensor.

3.4.7 Evaluación del efecto de la luz natural en la estabilidad del complejo MPANⁿ⁺.

Se retomaron las dos series de optomembranas que se expusieron a las disoluciones 10^{-3} M, 10^{-4} M y 10^{-5} M de los cationes metálicos estudiados en la sección 3.9. Una de estas series se expuso durante 15 días a la luz natural, en una ventana que le da directamente la luz de día, y la otra serie se almacenó en un cajón alejado totalmente de la luz natural durante el mismo tiempo. Se procedió a medir los espectros ultravioleta – visible de las películas a las 24 h, 48 h, 72 h, 5 días, 8 días, 10 días y 15 días posteriores a la primera medición para ambas series.

El cálculo del % A relativa que aparecen en las gráficas de la sección 4.7 se realizó con la ecuación (45).

$$\%A_{relativa} = \frac{A_t}{A_{t_0}} \dots (45)$$

donde A_t es la absorbancia a la λ del catión metálico obtenida al tiempo t, mientras que A_{t_0} es la absorbancia obtenida en la sección 3.9 a la misma λ del catión metálico. La medición de la absorbancia de los complejos formados a las 24 h, 48 h, 72 h, 5 días, 8 días, 10 días y 15 días en las películas se llevó a cabo a la misma λ reportada en la sección 3.9.

3.4.8 Evaluación de la reversibilidad de la optomembrana.

Para evaluar la capacidad de regeneración de la optomembrana en la detección de los tres cationes metálicos estudiados, Pb(II) Zn(II) y Cu(II), se emplearon los tres regeneradores más comunes que se han reportado en la literatura, estos fueron ácido nítrico HNO₃, ácido clorhídrico HCl y EDTA en concentración 0.01 M cada uno.

Los experimentos consistieron en tomar secciones rectangulares de 4.5 cm² de la parte central de tres diferentes optomembranas y ponerlas en contacto con 6 mL de una disolución 1×10^{-4} M del catión metálico estudiado sobre un agitador de plato orbital a $1/100$ min⁻¹ durante sesenta minutos. Transcurrido este periodo de tiempo, las películas detectoras presentan un cambio de color correspondiente al complejo metálico formado y se obtienen los espectros de ultravioleta – visible de las películas.

A cada una de las tres películas anteriores, se ponen en contacto con 15 mL de alguno de los regeneradores citados anteriormente (ácido nítrico, ácido clorhídrico o EDTA) y nuevamente se agitaron a $1/100$ min en el agitador de plato orbital durante 60 minutos. Este ciclo de detección – regeneración se realizó cinco veces para cada uno de los cationes metálicos utilizando la misma película y el mismo regenerador empleado inicialmente.

El porcentaje de absorbancia relativa % $A_{relativa}$ que se presenta en las gráficas de la sección 4.8 en función de los ciclos de detección – regeneración de los cationes metálicos con la optomembrana de PAN se calcularon de acuerdo con la ecuación (46).

$$\%A_{relativa} = \frac{A_{cicloN}}{A_{ciclo1}} \dots (46)$$

Donde A_{cicloN} representa el valor de la absorbancia obtenida a la longitud de onda λ del complejo MPANⁿ⁺ en la película para un ciclo número N de detección dado, mientras que A_0 representa el valor de la absorbancia inicial, en el primer ciclo de uso de la película polimérica obtenido a la misma λ , esta longitud de onda depende del catión metálico estudiado.

Idealmente, se espera que para una optomembrana que funciona como sensor, el % $A_{relativa}$ para la etapa de detección siempre se mantuviera en valores del 100 de obtención de la señal después de n ciclos de uso, estos corresponden a los puntos de arriba de las gráficas que se presentan en la sección 4.8.

Por otra parte, el % $A_{relativa}$ para la etapa de regeneración, medida a la misma longitud de onda que en la etapa previa, se espera que el estado de reversibilidad de la membrana se obtenga totalmente, obteniendo idealmente valores de recuperación muy bajos, idealmente 0 después de n ciclos, los cuales se pueden observar en los puntos bajos de las gráficas que se presentan en la sección 4.8.

3.5 Construcción del modelo de calibración.

Para la construcción del modelo de calibración de la optomembrana y los tres cationes metálicos se realizó una calibración indirecta utilizando un diseño central compuesto para tres factores experimentales, los cationes metálicos, y cinco niveles de concentración, generando un total de 15 experimentos. La matriz experimental en variables codificadas y naturales se muestra en la tabla 3.2.

Tabla 3.2. Matriz experimental para la construcción del modelo de calibración de la optomembrana de CTA – TEHP – PAN.

Experimento	Cu(II)		Pb(II)		Zn(II)	
	Codificado	C real (ppm)	Codificado	C real (ppm)	Codificado	C real (ppm)
1	-1	0.10	-1	0.33	-1	0.10
2	1	3.81	-1	0.33	1	3.92
3	0	0.64	-1.68	0.21	0	0.65
4	1	3.81	-1	0.33	-1	0.10
5	1	3.81	1	12.43	1	3.92
6	-1	0.10	-1	0.33	1	3.92
7	0	0.64	0	2.07	0	0.65
8	0	0.64	0	2.07	1.68	6.54
9	0	0.64	1.68	20.72	0	0.65
10	-1.68	0.06	0	2.07	0	0.65
11	-1	0.10	1	12.43	1	3.92
12	-1	0.10	1	12.43	-1	0.10
13	1	3.81	1	12.43	-1	0.10
14	0	0.64	0	2.07	-1.68	0.07
15	1.68	6.40	0	2.07	0	0.65

Las concentraciones de los cationes metálicos estudiados para las diferentes disoluciones se muestran en los experimentos de la tabla 3.2. Estas disoluciones fueron amortiguadas con MES 0.01 M y ajustadas a pH 6 con algunas gotas de NaOH o HNO₃ 1 M según el caso.

En cada uno de los experimentos se empleó un volumen de 25 mL de la disolución respectiva en contacto con una película polimérica completa de CTA – TEHP – PAN durante 60 minutos, en agitación constante. Posteriormente, se obtuvo por duplicado el espectro ultravioleta – visible de la optomembrana, tomando dos regiones diferentes de la parte central del polímero.

Se realizaron siete réplicas de este diseño experimental. Estos espectros fueron promediados para el tratamiento de los datos en la construcción del modelo de calibración.

3.6 Tratamiento de muestras para la evaluación del modelo de calibración.

Se consideraron dos matrices diferentes de agua para la evaluar la capacidad de la predicción del modelo quimiométrico en muestras, a las cuales se les adicionó una cantidad equimolar y conocida de los diferentes cationes metálicos. Las concentraciones se presentan en la tabla 3.3.

Tabla 3.3. Concentraciones adicionadas a las muestras A – D para la evaluación de la capacidad predictiva del método de calibración.

Muestra	Matriz	Cu(II) ppm	Pb(II) ppm	Zn(II) ppm
A	Agua destilada	2.2	7.3	2.3
B	Agua destilada	5.1	16.6	5.2
C	Estanque	2.2	7.3	2.3
D	Estanque	5.1	16.6	5.2

La elección de las concentraciones adicionadas de los tres cationes metálicos a las muestras A, B, C y D se realizó considerando dos niveles de concentración (bajo para las muestras A y C, alto para B y D) a los cuales la optomembrana presenta una respuesta lineal (0.64 – 6.40 ppm para el catión cobre, 0.65 – 6.54 para el catión zinc y de 2.07 - 20.75 ppm para plomo, aunque la respuesta colorimétrica de la membrana a este último catión metálico no se considera lineal) para los diferentes cationes metálicos.

Las muestras A, B, C y D fueron ajustadas a pH 6 con MES 0.005 M. El tiempo de contacto entre la optomembrana y estas muestras fue de 60 minutos, utilizando un volumen muestra de 25 mL. Se realizaron cinco réplicas de las cuales se obtuvieron por duplicado el espectro ultravioleta – visible para cada experimento. Los espectros obtenidos fueron promediados y el promedio final se utilizó en la evaluación de la capacidad predictiva del modelo.

La estimación de la concentración de amoníaco disuelto – amonio $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$, nitritos NO_2^- y nitratos NO_3^- se efectuó con un kit colorimétrico comercial de análisis para agua de acuarios marca Nutrafin Hagen, la prueba de determinación de dureza también se realizó con un kit colorimétrico comercial de análisis para aguas marca Azoo.

CAPITULO IV.

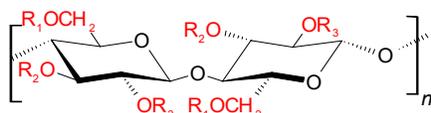
RESULTADOS Y DISCUSION DE RESULTADOS

4.1 Preparación de la película polimérica.

La selección de los componentes de la película polimérica comprende la elección del soporte polimérico más adecuado entre cinco polímeros derivados de la celulosa y cinco diferentes plastificantes en función de que se proporcione las mejores características físicas al material a sintetizar. Las características físicas y operativas que se requieren para el sensor están muy relacionadas con la compatibilidad química entre los componentes de la película polimérica. Las características físicas que se requieren en el material a sintetizar es el de una película polimérica estable, resistente químicamente, físicamente manejable, homogénea y transparente o translúcida.

4.1.1 Soporte polimérico

La celulosa y especialmente sus derivados han sido tradicionalmente utilizados como soportes poliméricos en la síntesis de optomembranas y en membranas de transporte iónico^{10, 22, 23}. Para la elección del soporte polimérico del sensor a elaborar se probaron los siguientes polímeros: acetato de celulosa (CA), acetato hidrógeno ftalato de celulosa (CAH), acetato propionato de celulosa (CAP), acetato butirato de celulosa (CAB) y triacetato de celulosa (CTA). En la sección 7.5 se muestran algunas propiedades mecánicas y térmicas de estos polímeros; las estructuras químicas de estos polímeros se presentan en la figura 4.1.



Polímero	Sustituyente R ₁	Sustituyente R ₂	Sustituyente R ₃
CTA			
CA		H	
CAP		ó H	ó H
CAB		ó H	ó H
CAH		ó H	ó H

Figura 4.1. Estructura química de los derivados de celulosa utilizados como soportes poliméricos.

Las características físicas de las películas que se prepararon con los diferentes polímeros se presentan en la tabla 4.1.

Tabla 4.1. Resultados de la síntesis de diferentes optomembranas poliméricas dopadas con PAN como indicador.

Polímero	Plastificante	Características físicas de la película polimérica.
CA	2-NPOE	No se forma una película, queda un polvo de color amarillo en la superficie.
	TBEP	
	TEHP	
	TIMP	
	DBBP	
CTA	2-NPOE	Formación de una película homogénea transparente y de color amarillo.
	TBEP	
	TEHP	
	TIMP	
	DBBP	
CAP	2-NPOE	No se forma una película, queda un polvo de color amarillo en la superficie.
	TBEP	
	TEHP	
	TIMP	
	DBBP	
CAB	2-NPOE	Se forma una película amarilla, opaca y muy frágil.
	TBEP	
	TEHP	Se forma una película amarilla, opaca, porosa y frágil.
	TIMP	Se forma una película amarilla, opaca, elástica.
	DBBP	Se forma una película amarilla, parcialmente opaca y muy frágil.
CAH	2-NPOE	Formación de una película amarilla, no homogénea y transparente.
	TBEP	Formación de una película amarilla, homogénea y transparente.
	TEHP	Formación parcial de una película amarilla muy porosa.
	TIMP	Formación parcial de una película amarilla, no homogénea, flexible.
	DBBP	

En la figura 4.2 se muestra un par de membranas con soporte polimérico de CAB (izq.) y CTA (der.), con las características descritas en la tabla 4.1.



Figura 4.2. Optomembrana de CAB – TEHP – PAN opaca (izq.) y optomembrana de CTA – TEHP – PAN translúcida (der.).

De la tabla 4.1, de forma cualitativa y por las características físicas observadas es muy fácil intuir que el triacetato de celulosa presenta una mejor compatibilidad con los diferentes plastificantes, el indicador metalocrómico y

especialmente los disolventes (etanol y diclorometano) que se emplean en la preparación de las películas poliméricas. Esto último viene a razón de que las películas que únicamente presentan el polímero ya sea CA, CAP o el CAB, son transparentes en ausencia de etanol. Como se mencionó en la tabla 4.1, estos mismos polímeros reformulados con alguno de los plastificantes empleados, PAN y empleando la mezcla de diclorometano – etanol para disolver los componentes, no se logra obtener la formación de películas o en el mejor de los casos se presentan películas frágiles y totalmente opacas como la que se muestra en la imagen del lado izquierdo de la figura 4.2. Por lo tanto, el triacetato de celulosa se considera el polímero más adecuado para la preparación de los sensores poliméricos.

4.1.2 Selección del plastificante.

Con el objetivo de mejorar las propiedades mecánicas de los polímeros como su flexibilidad y manejabilidad, especialmente los cristalinos como el CTA, se añade a la formulación de la película polimérica un plastificante. La selección del plastificante más adecuado en la preparación de la película detectora se realizó contemplando los cinco plastificantes siguientes: 2-nitrofenil octil éter (2-NPOE), fosfato de tris(2-butoxietilo) (TBEP), fosfato de tris(2-etilhexilo) (TEHP), difosfonato de tetraisopropilmetileno (TIMP) y dibutil butil fosfonato (DBBP). Las estructuras químicas de estos compuestos se presentan en la figura 4.3.

Para evaluar un posible efecto del plastificante empleado en la película en la detección de los cationes metálicos, se elaboraron diferentes combinaciones de las películas de CTA dopada con PAN y los diferentes plastificantes que se muestran en la figura 4.3. Es importante resaltar que esta idea de encontrar un plastificante óptimo para la detección de los iones metálicos viene de haber observado la falta de un cambio de coloración y por ende la detección visual de una película de CTA – PAN en una solución 10^{-4} M de cualquiera de los tres metales estudiados. Estas películas fueron expuestas a 50 mL de las disoluciones 1×10^{-4} M del catión metálico a detectar.

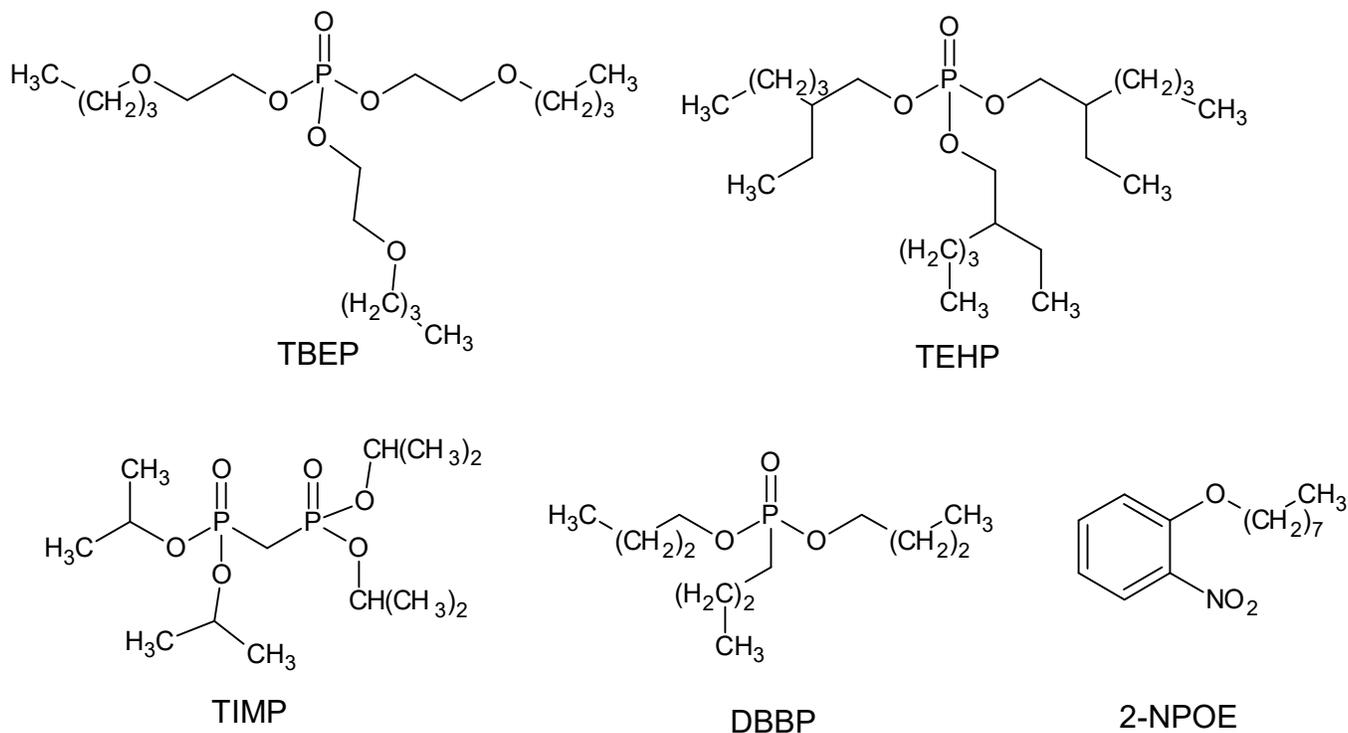


Figura 4.3. Estructuras químicas de los diferentes plastificantes empleados en la síntesis de optomembranas.

Las características físicas que se presentan en las diferentes películas de CTA formuladas con los plastificantes mostrados en la figura 4.3 después de la exposición a la disolución de Pb(II) 10^{-4} M se reportan en la tabla 4.2.

Tabla 4.2. Características físicas de las optomembranas de CTA y diversos plastificantes dopadas con PAN como indicador expuestas a Pb(II).

Plastificante	Características físicas.
2 – NPOE	Película de color amarillo – naranja, flexible, no presenta contracción.
TBEP	Película de color naranja, flexible, el polímero se contrae 5 mm en el diámetro.
TEHP	Película de color naranja, flexible, no presenta contracción.
TIMP	Película no homogénea, parcialmente naranja, frágil, presenta una contracción de 9 mm.
DBBP	Película de color naranja, frágil, se contrae 6 mm.

De acuerdo con las observaciones de la tabla 4.2, el polímero sensor detecta la presencia de iones Pb(II) de manera cualitativa con un cambio de color de amarillo a naranja. En la figura 4.4 se muestra el espectro de ultravioleta – visible para el polímero que contiene TEHP, este presenta dos bandas, una en 467 nm que corresponde al PAN presente en la placa polimérica no complejado y uno en 560 nm que se asocia al complejo formado entre el PAN y el catión Pb(II).

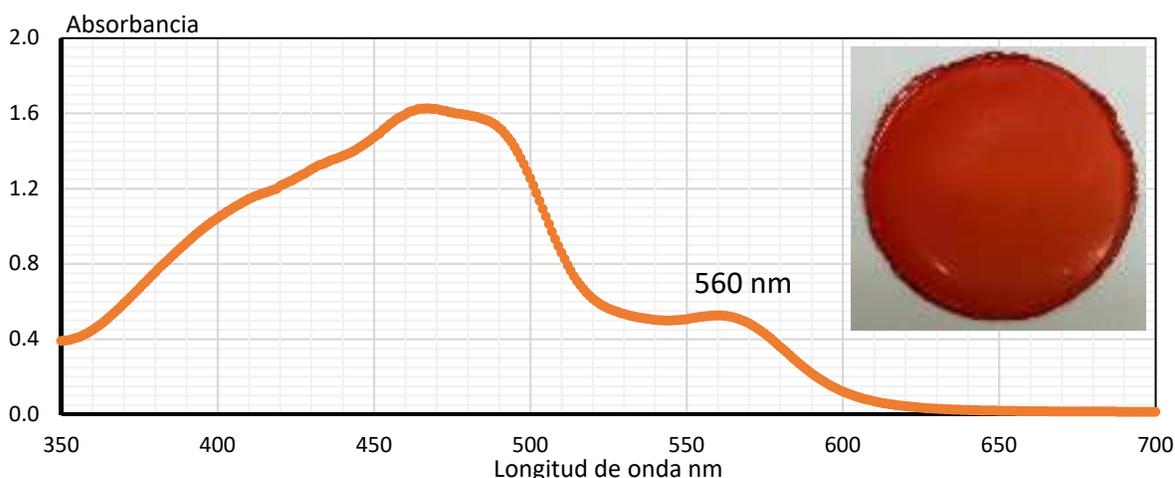


Figura 4.4. Película de CTA – TEHP – PAN en presencia de Pb(II) y el espectro ultravioleta – visible correspondiente.

Las características físicas que presentan las películas de CTA formuladas con un plastificante diferente después de la exposición a 50 mL de una disolución de Cu(II) 10^{-4} M se presentan en la tabla 4.3. Estas optomembranas de CTA muestran un cambio de color de amarillo a morado, independientemente del plastificante que contengan, en presencia de cationes Cu(II). El espectro ultravioleta – visible de estos polímeros muestra un máximo en 561 nm (figura 4.5), que se asocia a la presencia del complejo que se forma entre en PAN y el catión Cu(II). La banda del PAN libre que aparece en 467 nm no aparece en esta ocasión, lo que sugiere que el PAN presente en el polímero reacciona por completo.

Tabla 4.3. Características físicas de las optomembranas de CTA y diversos plastificantes dopadas con PAN como indicador expuestas a Cu(II).

Plastificante	Características físicas.
2 – NPOE	Película heterogénea, incolora y morada, flexible, no presenta contracción.
TBEP	Película heterogénea, incolora y morada, flexible, se contrae 5 mm en diámetro.
TEHP	Película homogénea de color morado, flexible, no presenta contracción.
TIMP	Película de tono morado, homogénea, frágil, se contrae 8 mm en diámetro.
DBBP	Película morada, homogénea, frágil, el diámetro se contrae 6 mm.

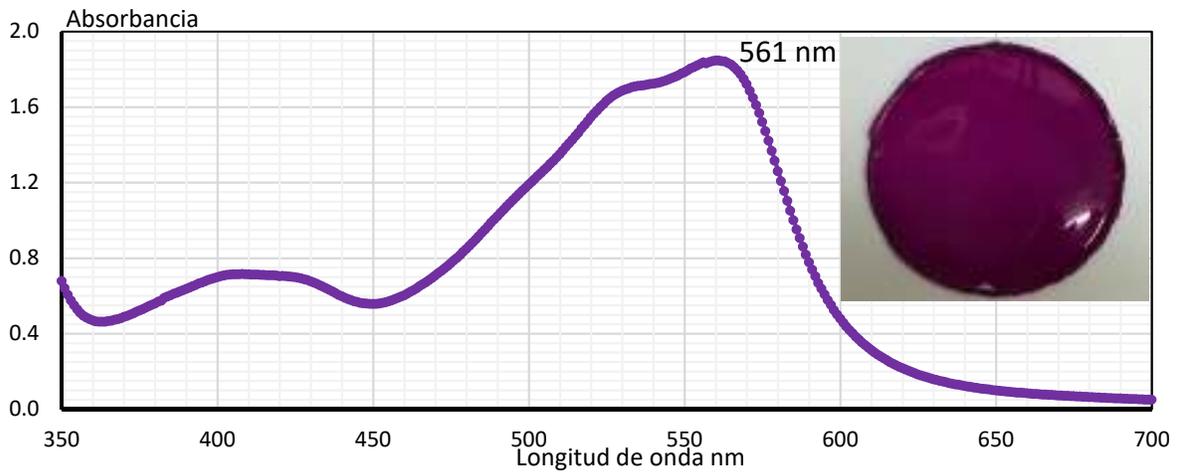


Figura 4.5. Optomembrana de CTA – TEHP – PAN en presencia de Cu(II) y el espectro ultravioleta – visible correspondiente.

Las descripciones físicas de diferentes películas de CTA después de la exposición a Zn(II) se muestran en la tabla 4.4. Estos polímeros muestran un cambio de amarillo a rosa al ponerlo en contacto con una solución de Zn(II), independientemente del plastificante que contenga. El espectro de estas películas presenta dos bandas características a 518 nm y 555 nm (figura 4.6), la banda a 467 nm que se asocia al PAN libre no aparece, por lo que se intuye que el PAN presente en el polímero reacciona completamente con los cationes Zn(II).

Tabla 4.4. Características físicas de las optomembranas de CTA y diversos plastificantes dopadas con PAN como indicador expuestas a Zn(II).

Plastificante	Características físicas.
2 – NPOE	Película de color amarillo y rosa, flexible, no presenta contracción.
TBEP	Película de color rosa y amarillo, flexible, el diámetro se contrae 5 mm.
TEHP	Película de color rosa, homogénea, flexible, no presenta contracción.
TIMP	Película de color rosa, homogénea, frágil, el diámetro se contrae 10 mm.
DBBP	Película de color rosa, homogénea, frágil, el diámetro se contrae 6 mm.

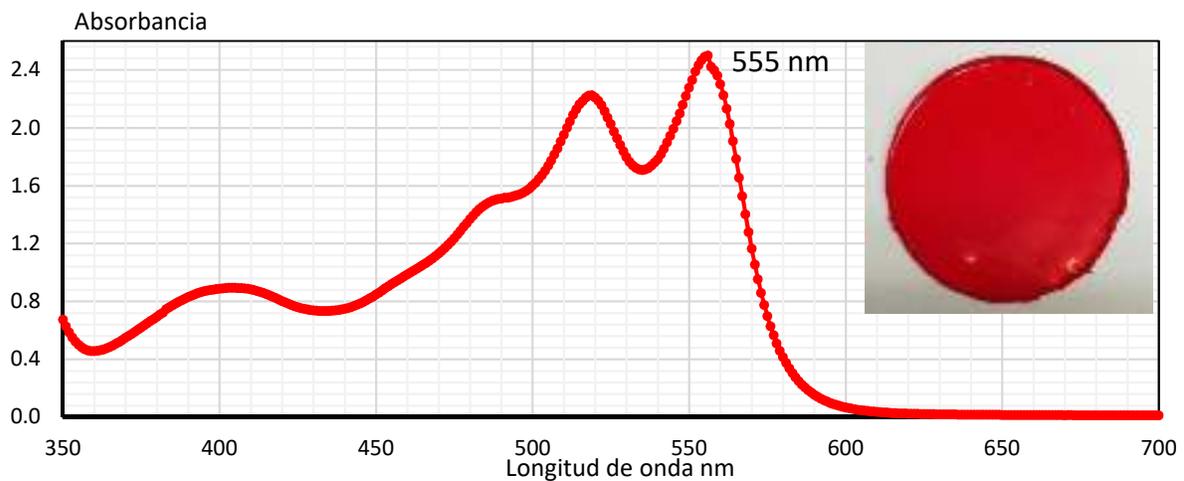


Figura 4.6 Optomembrana de CTA – TEHP – PAN en presencia de Zn(II) y el espectro correspondiente de ultravioleta – visible.

Examinando de manera general la información contenida en las últimas tres tablas, se puede concluir empíricamente que el plastificante más adecuado para la síntesis de los sensores poliméricos es el TEHP, ya que en los tres casos no presento alguna modificación física del polímero no deseada y proporcionó una flexibilidad y homogeneidad aceptable a simple vista.

4.2 Caracterización de la película polimérica.

4.2.1 Características físicas de la optomembrana de CTA – TEHP – PAN.

Una vez elegidos los componentes del sensor polimérico, es importante considerar la composición a la cual se encontrarán dichos componentes. En las diferentes publicaciones reportadas para sensores del mismo tipo se encuentra por lo general una composición común en % p/p del 33 % para el polímero y 66 % del plastificante. Esta composición permite que tanto las moléculas del indicador o detector difundan libremente dentro de la optomembrana y se favorezca la extracción del analito de interés^{11, 48, 56}.

Con el objetivo de utilizar las optomembranas de CTA – TEHP – PAN en la cuantificación de iones metálicos, la composición reportada en las publicaciones anteriormente citadas se tomará como referencia para preparación de los polímeros en este trabajo. La composición de cada película polimérica consta de 80 mg de triacetato de celulosa, 160 mg de TEHP y 0.75 mg de PAN por película.

El espesor de la membrana es uno de los parámetros físicos importantes de los optodos. Por esta razón, es importante conocer técnicas de producción de polímeros que permitan obtener materiales lo suficientemente homogéneos para obtener resultados reproducibles. Una de las técnicas más empleadas en la preparación de optomembranas es la de spin coating, esta técnica consiste en verter un volumen exacto de una mezcla viscosa de los diferentes componentes del polímero sobre un platillo giratorio dentro de una cámara cerrada, la cual garantiza la formación de una atmósfera saturada del disolvente de la mezcla. Para esta técnica el espesor de la membrana está en función de la velocidad de rotación, la velocidad varía de 600 a 3800 rpm obteniendo membranas con espesores que van de 0.5 – 10 μm , la reproducibilidad de los espesores obtenidos está por arriba del 90 % para las membranas preparadas con el misma mezcla y velocidad de rotación³⁹.

La técnica de preparación de las optomembranas que se describe en la sección 3.4.1 se le conoce como casting y no es una técnica que se distinga por obtener películas homogéneas y de espesor uniforme como spin coating, sin embargo, su implementación en la obtención de películas poliméricas delgadas es más sencilla y práctica.

El espesor de la película polimérica juega un factor fundamental en la detección y cuantificación de los analitos debido a que forma parte del camino óptico del haz de luz incidente que pasa a través de la película para obtener el espectro ultravioleta – visible. Para diez diferentes películas obtenidas de lotes distintos, se midió el espesor de la membrana en nueve zonas diferentes, A – I, y distribuidas de manera regular sobre la superficie (figura 3.3). Los resultados de estas mediciones se muestran en la tabla 4.5 y están reportados en μm .

De los resultados que se presentan en la tabla 4.5 se puede ver que el espesor de las optomembranas no es uniforme, existe una variación promedio de 9 μm . Otro aspecto que se puede notar es que las zonas de medición asociadas a los extremos izquierdo (A – D – G) y derecho (C – F – I) de la membrana presentan mayores espesores que la parte central (B – E – H). Un punto importante de los resultados que se muestran en la tabla 4.5 radica en la variación del espesor de las optomembranas en la zona E (la parte central del polímero). La desviación estándar de los espesores medidos en la parte central de las diferentes películas es de 3 μm , por lo tanto, se utilizará esta sección de área de la optomembrana

para llevar a cabo la obtención de los espectros ultravioleta – visible de las películas para los experimentos subsecuentes.

Tabla 4.5. Resultados de la medición de los espesores en μm para diez diferentes optomembranas.

Polímero	A	B	C	D	E	F	G	H	I	Espesor promedio por membrana
1	109	102	103	111	94	105	114	107	109	106 ± 6
2	102	88	90	103	94	114	105	111	121	103 ± 10
3	111	93	89	116	89	96	112	113	106	103 ± 10
4	105	115	117	95	85	91	85	81	84	95 ± 13
5	101	95	97	102	90	95	103	99	97	98 ± 4
6	117	100	92	115	90	87	109	93	92	99 ± 11
7	97	92	98	96	87	111	103	111	112	101 ± 9
8	103	103	94	94	90	94	111	113	121	103 ± 10
9	106	88	97	113	90	114	132	122	121	109 ± 14
10	107	103	114	101	85	100	100	99	98	101 ± 7
Espesor promedio por área	106 ± 6	98 ± 8	99 ± 10	105 ± 9	89 ± 3	101 ± 10	107 ± 12	105 ± 12	106 ± 13	Promedio general 102 ± 9

De acuerdo con el procedimiento de preparación reportado en la sección 3.4.1, se obtuvieron películas transparentes de color amarillo, flexibles, de coloración homogénea y cuyas características físicas como el peso de la película y el espesor se presentan en la tabla 4.6. En la figura 4.7 se muestran una imagen para una de las películas poliméricas de CTA – TEHP – PAN cuya composición en % p/p de los componentes es de 33 – 66 – 1 respectivamente. La membrana mostró una flexibilidad y manejabilidad aceptable.

Tabla 4.6. Características de las optomembranas poliméricas de CTA – TEHP – PAN.

Característica física	Polímero de CTA – TEHP – PAN
Peso de la optomembrana (mg)	242.95 ± 4.35 mg (n = 18)
Espesor (μm)	102 ± 9 (n = 10)
Diámetro (cm)	5.000 ± 0.128 (n = 9)
Densidad g cm^{-3}	1.2373 ± 0.0574 (n = 9)



Figura 4.7. Imagen de la optomembrana de CTA – TEHP – PAN sin complejar.

4.2.2 Caracterización por espectroscopía ultravioleta – visible.

El espectro ultravioleta – visible de la película anterior se presenta en la figura 4.8, este espectro es un promedio de cinco diferentes películas sin complejar, como se puede ver, se muestra un máximo en una longitud de onda a $\lambda = 466.6$ nm, el valor de la absorbancia a esta λ fue de 2.0485 ± 0.0670 ($n = 5$).

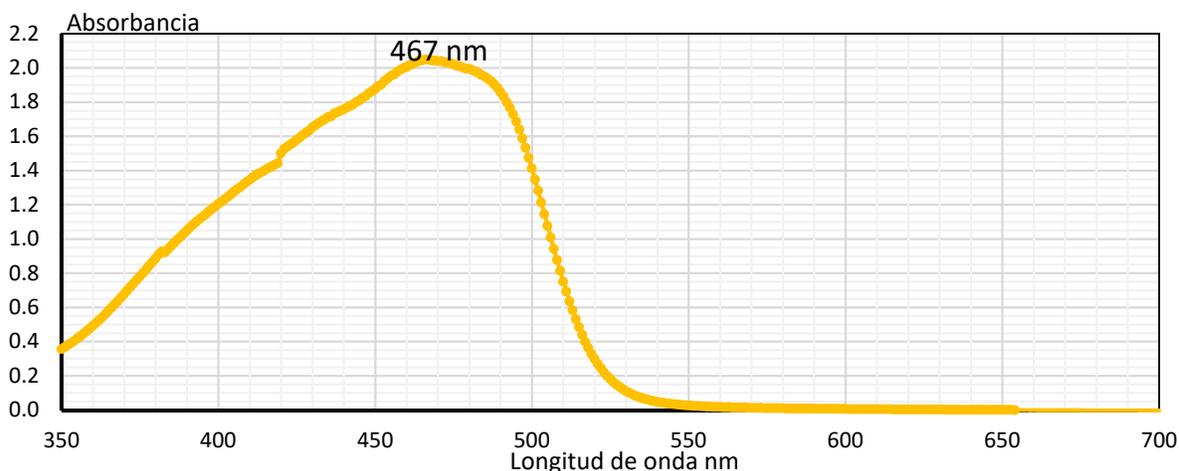


Figura 4.8. Espectro de ultravioleta – visible de la membrana de CTA – TEHP – PAN.

4.2.3 Caracterización por espectroscopía infrarrojo.

La caracterización de las películas poliméricas por espectroscopía de infrarrojo se realizó para tres películas de CTA – TEHP – PAN cuya composición fue del 33 – 66 – 1 % p/p, el espectro de infrarrojo que se muestra en la figura 4.9 es un espectro promedio. En este espectro se puede apreciar a la mayoría de las bandas anchas, lo cual es consecuencia de la saturación del indicador en la película polimérica y del grado de solapamiento de señales de los diferentes grupos funcionales presentes en los componentes del sensor, aun así, fue posible apreciar algunas señales representativas para cada uno de estos componentes.

La razón principal por la cual se decidió saturar la optomembrana polimérica reside en la obtención de un material lo más homogéneo posible y de esta manera obtener mediciones reproducibles de la absorbancia del polímero en cualquier sección superficial. Este aspecto será un factor fundamental en el momento de emplear estos polímeros en la construcción del modelo de calibración que tiene por objetivo la cuantificación indirecta de cationes metálicos.

De acuerdo con lo reportado en la literatura^{35, 57 – 60}, se pueden apreciar bandas características asociadas al PAN. Por ejemplo, la señal presente en 3483 cm^{-1} asociada a una vibración de estiramiento del grupo hidroxilo. Posteriormente a esta banda, se aprecia una señal definida en 2931 cm^{-1} asociada a vibraciones de estiramiento de los enlaces C–H de los anillos aromáticos presentes. La banda presente en 1748 cm^{-1} , es una banda intensa y muy característica de los grupos carbonilo presentes en los grupos acetato del CTA. La siguiente señal importante que presenta este espectro está en 1236 cm^{-1} la cual es una banda intensa y ancha que se puede asociar a la vibración del P=O, la cual se reporta dentro del intervalo $1300 – 1100 \text{ cm}^{-1}$.

De las siguientes bandas, la más intensa, es la que aparece en 1059 cm^{-1} , la cual se reporta en la literatura como una banda intensa asociada a grupos P–O–C (C de alquilo) que está presente en el plastificante. Dado que el plastificante es el que se encuentra en mayor proporción, es evidente que esta señal se muestre muy ancha y saturada. Esta señal

siempre va acompañada por una señal de confirmación reportada en la literatura en 1190 cm^{-1} , en este caso aparece un poco recorrida en 1158 cm^{-1} .

Otra señal que se puede asociar al indicador es la que aparece en 1636 cm^{-1} , esta se asocia vibraciones de estiramiento de grupos funcionales como $\text{N}=\text{N}$, $\text{C}=\text{N}$ y $\text{C}=\text{C}$ del anillo aromático. Además, la señal en 1464 cm^{-1} , también se puede relacionar aparentemente con grupos característicos del PAN, como a las vibraciones de estiramiento del $\text{C}-\text{O}$, las cuales también comparte con las presentes en los grupos acetilo del CTA, a vibraciones de deformación del $\text{O}-\text{H}$ y vibraciones de deformación de $\text{C}-\text{H}$ presentes en el anillo de piridina. Otra banda importante que se puede asociar a la presencia de enlaces $\text{C}-\text{H}$ del CTA o de las cadenas alquílicas presentes en el TEHP, es la que se presenta en 1379 cm^{-1} .

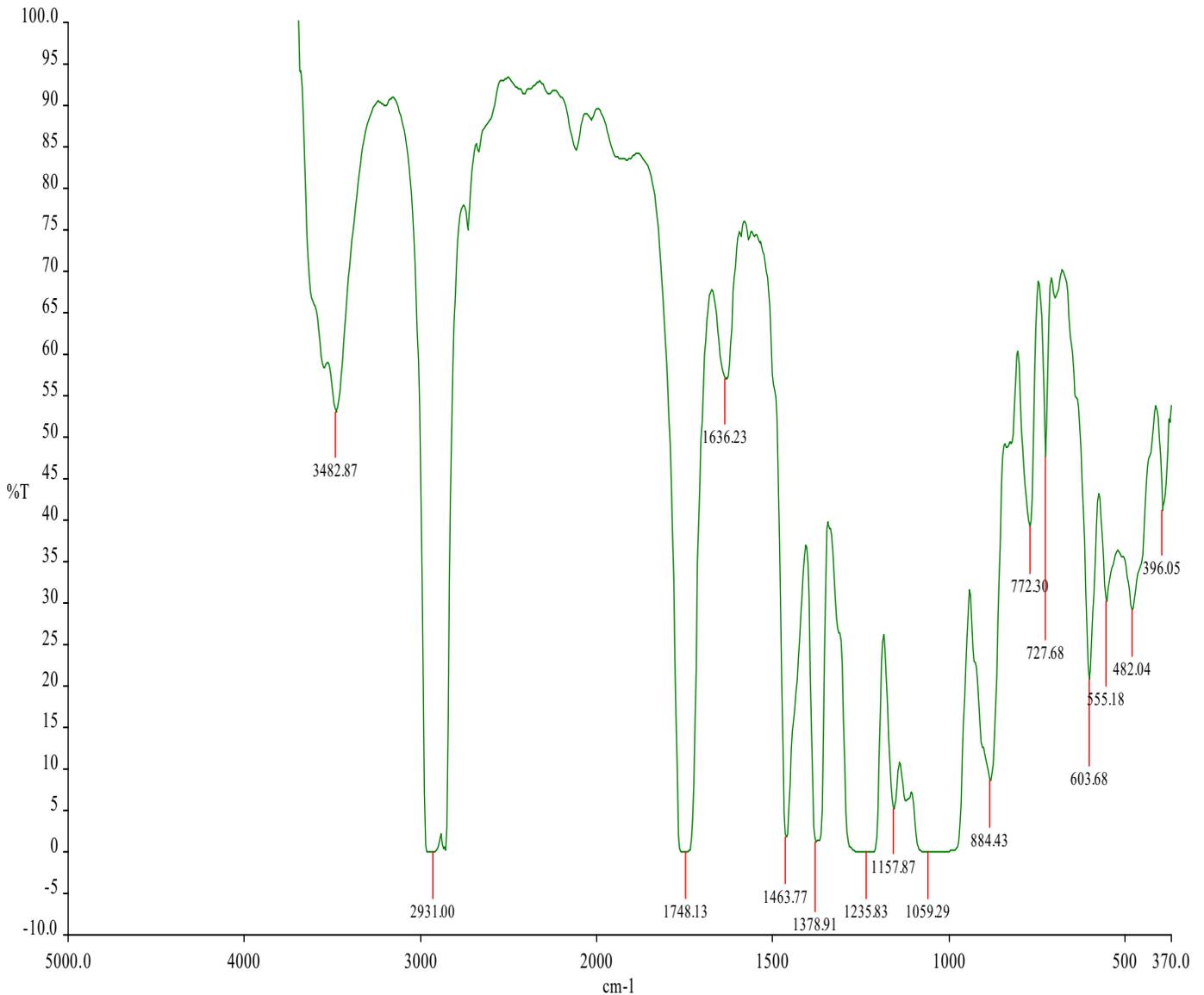


Figura 4.9. Espectro de infrarrojo promedio para tres diferentes optomembranas de CTA – TEHP – PAN con la misma composición.

4.3 Factores experimentales del proceso de detección.

El sensor polimérico sintetizado se empleará para detectar los cationes metálicos Pb(II), Cu(II) y Zn(II) en modalidad batch, o por lote. Cuando un sensor polimérico trabaja en condiciones de lote, existen diferentes variables que pueden influir en el proceso de detección como: el pH de la solución acuosa, la concentración del catión metálico, el tipo de agitación, el peso de la membrana, el volumen de la disolución, la temperatura, el área superficial de contacto del sensor y el tiempo de detección.

A través de un diseño fraccionado completo a dos niveles se estimará la influencia de cuatro variables importantes en la detección del sensor, la cual se estima por la absorbancia del complejo formado entre el catión metálico M(II) y el PAN. Estas variables son el peso de la membrana que está relacionado con la cantidad de sitios activos de la membrana, el volumen de la muestra, la concentración del catión metálico y el área superficial de contacto del sensor.

Las variables restantes anteriormente mencionadas y no consideradas en este análisis se analizarán de manera más específica en las secciones subsecuentes, a excepción del tipo de agitación el cual se ha decidido por una agitación de tipo orbital, pensando en utilizar el material polimérico en cuerpos de agua no corriente como lagunas o estanques.

La matriz experimental del diseño fraccionado 2⁴ para estimar la influencia del peso de la membrana, el volumen de la muestra, la superficie de contacto del polímero y la disolución del catión metálicos y la concentración del catión metálico en la disolución se muestra en la tabla 4.7. Esta matriz experimental se realizó tres veces, empleando un catión diferente en cada ocasión y obteniendo los resultados por duplicado para cada experimento.

Tabla 4.7. Matriz de experimentos del diseño fraccionado 2⁴ para la detección de Zn(II), Cu(II) y Pb(II) con optomembranas de CTA – TEHP – PAN.

Experimento	Peso de la optomembrana (mg)	Área de la optomembrana expuesta a la muestra (cm ²)	Volumen de la muestra (mL)	Concentración del catión metálico (M)
1	240	19	50	1x10 ⁻⁴
2	240	19	50	1x10 ⁻⁶
3	240	19	25	1x10 ⁻⁴
4	240	19	25	1x10 ⁻⁶
5	240	9	50	1x10 ⁻⁴
6	240	9	50	1x10 ⁻⁶
7	240	9	25	1x10 ⁻⁴
8	240	9	25	1x10 ⁻⁶
9	120	19	50	1x10 ⁻⁴
10	120	19	50	1x10 ⁻⁶
11	120	19	25	1x10 ⁻⁴
12	120	19	25	1x10 ⁻⁶
13	120	9	50	1x10 ⁻⁴
14	120	9	50	1x10 ⁻⁶
15	120	9	25	1x10 ⁻⁴
16	120	9	25	1x10 ⁻⁶

La variable de respuesta en el diseño experimental anterior es la absorbancia del complejo que se forma en la película polimérica, por lo tanto, las lecturas de la absorbancia de los experimentos de detección de Pb(II), Cu(II) y Zn(II) se obtuvieron a 560 nm, 561 nm y 555 nm respectivamente. El análisis de las diferentes respuestas se llevó a cabo utilizando el software Statgraphics Centurion XVI. A continuación, se muestran los gráficos de los resultados obtenidos.

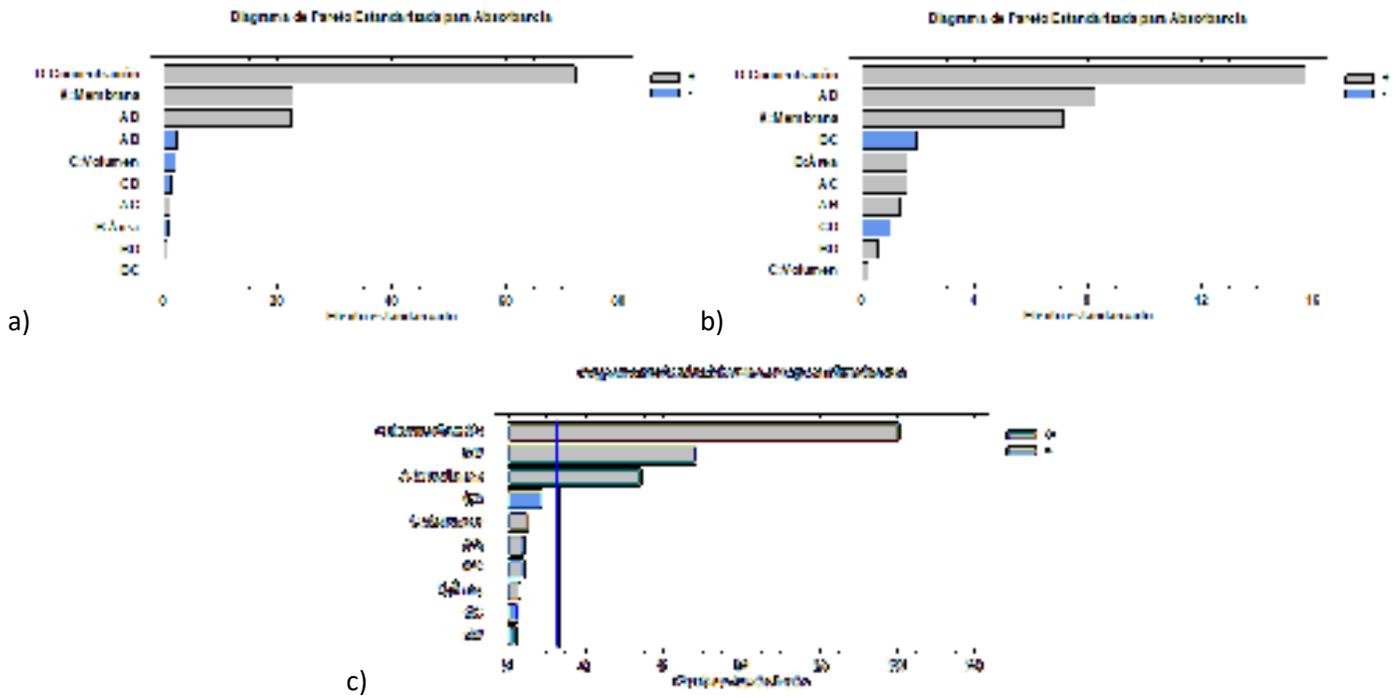


Figura 4.10. Diagrama de Pareto para la detección de a) Zn(II), b) Cu(II) y c) Cu(II).

De los diagramas de Pareto presentes en la figura 4.10 para cada uno de los metales estudiados se puede observar la misma respuesta, únicamente dos de las cuatro variables experimentales son relevantes en el proceso de detección, éstas son la concentración del catión metálico y la cantidad de membrana utilizada, así como la interacción entre estos dos factores.

De acuerdo con el gráfico de efectos principales, tanto la concentración del catión metálico como la membrana presentan pendientes positivas, lo que confirma lo observado en el diagrama de Pareto, específicamente, la concentración del metal es un efecto más pronunciado que el de la membrana. En general, la información anterior, nos muestra que, en el proceso de detección, influyen significativamente más los factores experimentales asociados a la reacción química que las variables físicas del experimento.

El análisis estadístico del diseño fraccionado anterior enfocado a maximizar la respuesta en variables codificadas en cada uno de los casos se muestra en la tabla 4.8.

Tabla 4.8. Optimización de los niveles de las variables codificadas para favorecer la detección de los cationes metálicos divalentes.

Catión metálico	Peso de la optomembrana (mg)	Área de la optomembrana expuesta a la muestra (cm ²)	Volumen de muestra (mL)	Concentración M	Valor óptimo
Zn(II)	240	9	25	1X10 ⁻⁴	2.91
Cu(II)	240	19	25	1X10 ⁻⁴	1.92
Pb(II)	240	19	25	1X10 ⁻⁴	0.29

En general, puesto que los resultados son muy similares en la detección de los diferentes cationes metálicos, se puede estimar que las mejores condiciones para trabajar los experimentos subsecuentes dentro de los niveles estudiados en el diseño fraccionado son los de emplear una membrana de 240 mg de CTA – TEHP – PAN con una composición en %

p/p de 33 – 66 – 1 respectivamente, esto suena razonable, puesto que una mayor cantidad de fase polimérica presente favorece la extracción del M(II) y la presencia de más sitios activos detectores en el proceso sensorial.

El área de contacto entre la optomembrana y la muestra está relacionado con lo anteriormente dicho para el peso de la membrana, de aquí que se estime trabajar con la membrana completa para favorecer el mismo proceso de detección, aunque de acuerdo a los gráficos expuestos en la figura 4.10, al menos para este estudio, no es un factor relevante.

Nuevamente, observando los efectos principales de la figura 4.10, el volumen de la disolución del catión metálico no es un factor relevante en el proceso de detección, por lo que trabajar con el nivel bajo (25 mL) es suficiente para obtener una respuesta adecuada.

La concentración del catión metálico si es una variable relevante en el proceso de detección, por lo que es plausible que el análisis estadístico para optimizar la respuesta de la señal indique que el nivel alto de la variable codificada es factor primordial en el proceso de la detección.

De lo anteriormente expuesto, se ha decidido trabajar con membrana de 240 g de CTA – TEHP – PAN cuya composición en % p/p es de 33 – 66 – 1, exponiendo toda el área superficial de la película polimérica (19 cm² para una membrana de 5 cm de diámetro) a un volumen de 25 mL de la solución del catión metálico.

4.4 Efecto del pH en la detección de cationes metálicos.

Como se ha mencionado anteriormente, el PAN es un agente metalocrómico que presenta propiedades ácido – base y cuyas reacciones de formación de complejos dependen del pH. Por esta razón, un factor fundamental en la capacidad de detección de la optomembrana es el pH de la solución.

Como se indicó en la sección 3.1, las disoluciones de los cationes plomo, cobre y zinc a pH 5 y 6 fueron amortiguadas con MES 5x10⁻³ M, mientras que las disoluciones a pH 7, 8 y 9 se amortiguaron con TRIS 5x10⁻³ M.

Por lo general, los amortiguadores se utilizan bajo la suposición de que estos compuestos no presentan interacciones con los analitos presentes en la muestra en cuestión. Sin embargo, en los últimos diez años, se ha incrementado el número de publicaciones que muestran la formación de complejos de varios amortiguadores comerciales con iones metálicos. Por lo tanto, es importante conocer los equilibrios de complejación entre estos compuestos y los iones metálicos⁶¹.

En la figura 4.11 se presenta una tabla reportada en la literatura⁶¹, donde se muestra un resumen cualitativo en código de colores donde se muestra la tendencia que presentan algunos amortiguadores comerciales para formar complejos con diferentes iones metálicos. De acuerdo con los autores, esta tabla es una recopilación de las constantes de estabilidad encontradas en la literatura junto con simulaciones de especiación teóricas para diferentes pares metal – amortiguador.

La codificación para la interpretación de los resultados de la tabla mostrada en la figura 4.11 se presenta es la siguiente.

^aObservaciones finales sobre la adecuabilidad general del compuesto como amortiguador: (+) adecuado; (–) no adecuado. ^bResultados inéditos. ^cRojo – complejante fuerte; amarillo – complejante débil, verde – no complejante, azul – resultados no consistentes.

Buffer	Metales alcalinotérreos		Metales de transición									Final
	Mg(II)	Ca(II)	Cr(III)	Mn(II)	Fe(III)	Co(II)	Ni(II)	Cu(II)	Zn(II)	Cd(II)	Pb(II)	
MES	Yellow	Yellow	Grey	Yellow	Red	Yellow	Yellow	Blue	Blue	Green	Green	(+)
TRIS	Yellow	Yellow	Grey	Yellow	Grey	Yellow	Yellow	Red	Yellow	Yellow	Red	(-)
Bis-Tris	Yellow	Yellow	Red	Grey	Red	Red	Red	Red	Yellow	Yellow	Yellow	(-)

Figura 4.11. Evaluación de la formación de complejos de algunos amortiguadores comerciales con cationes metálicos y su adecuabilidad como amortiguadores de pH. Adaptado de su fuente original⁶¹.

De acuerdo con la tabla que aparece en la figura 4.11, MES presenta una buena adecuabilidad para amortiguar las disoluciones de Pb(II), pero para el caso de Cu(II) y Zn(II) esta adecuabilidad es dudosa, por ello, se tomarán en cuenta los valores de las constantes de formación global de los complejos Cu(II) – MES y Zn(II) – MES en la elaboración de los diagramas de fracción de especie de estos metales reportados en el suplemento de la referencia 84. ($\log \beta^{M/L}$ de 4.80 y 3.90 para Cu(II) y Zn(II) respectivamente).

TRIS tiene una fuerte tendencia a formar complejos con Cu(II) y una ligera tendencia de formar complejos con Pb(II) y Zn(II). Para la descripción de la química en fase acuosa de Cu(II) se contemplarán los diferentes complejos que se reportan con TRIS en la literatura ($\log \beta_1 = 4.05$, $\log \beta_2 = 7.6$, $\log \beta_3 = 11.1$, $\log \beta_4 = 14.1$).

En las siguientes gráficas se muestra la dependencia de la absorbancia del complejo formado M(II) – PAN, con el pH de la disolución a dos diferentes concentraciones del catión metálico M(II).

4.4.1 Efecto del pH en la detección de Pb(II).

La gráfica que se muestra en la figura 4.12 muestra el efecto del pH de la disolución en la absorbancia del complejo Pb(II) – PAN, para dos diferentes concentraciones de Pb(II) (1×10^{-4} M y 1×10^{-5} M). En ambas curvas se presentan la misma forma de campana, en ambos casos se observa un máximo de la absorbancia del complejo de Pb(II) – PAN a pH 7. Para entender el comportamiento de la curva anterior, es necesario complementar la información con un diagrama de fracción de especies para el catión metálico en cuestión.

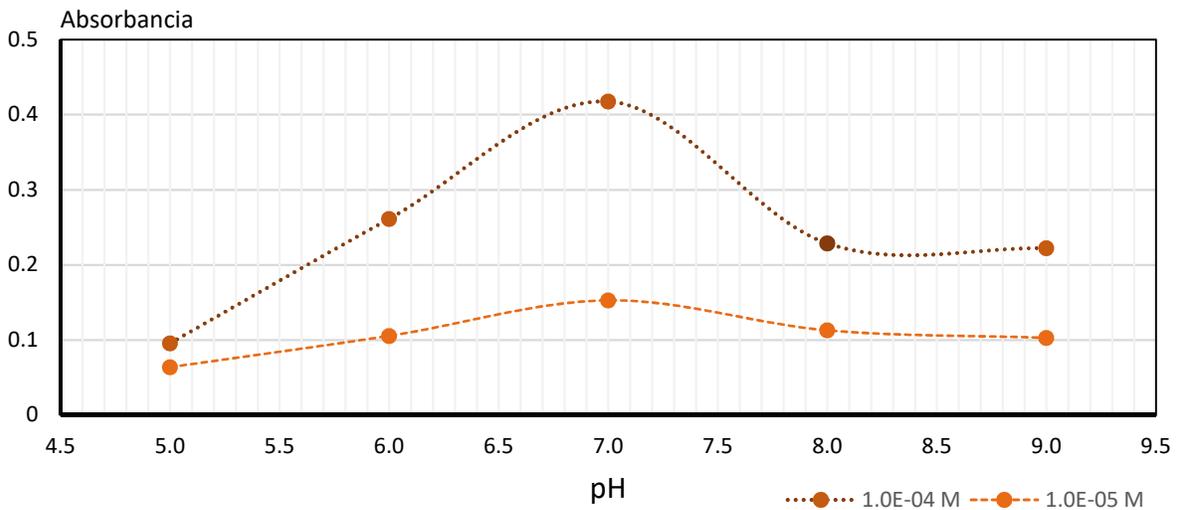


Figura 4.12. Gráfico de la dependencia de la formación del complejo Pb(II) – PAN con el pH.

La justificación del comportamiento de la formación del complejo de Pb(II) con PAN se complementará con los diagramas de fracción de especie para Pb(II) en función del pH en las figuras 4.13 y 4.14.

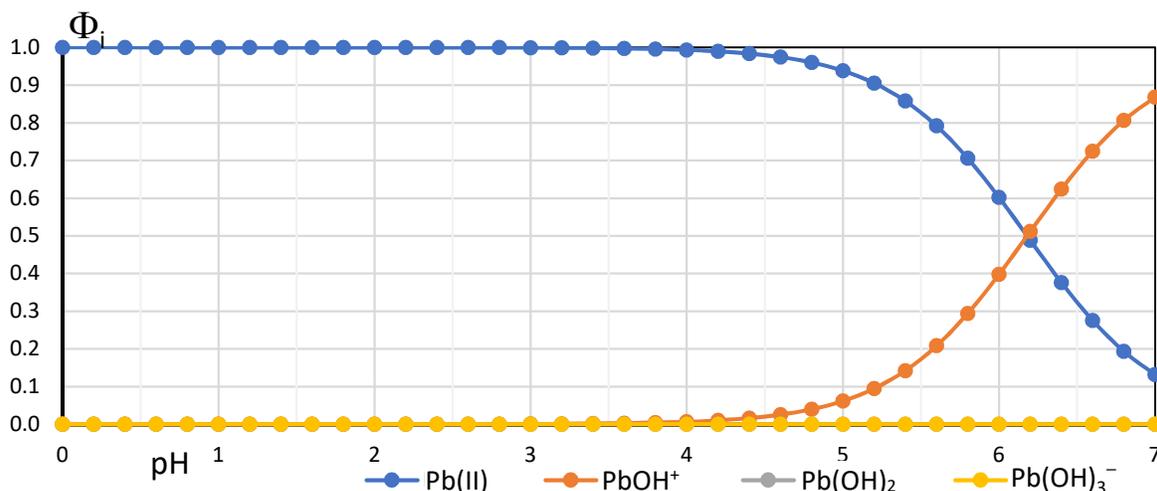


Figura 4.13. Diagrama de fracción de especies para Pb(II) en función del pH para las disoluciones amortiguadas con MES.

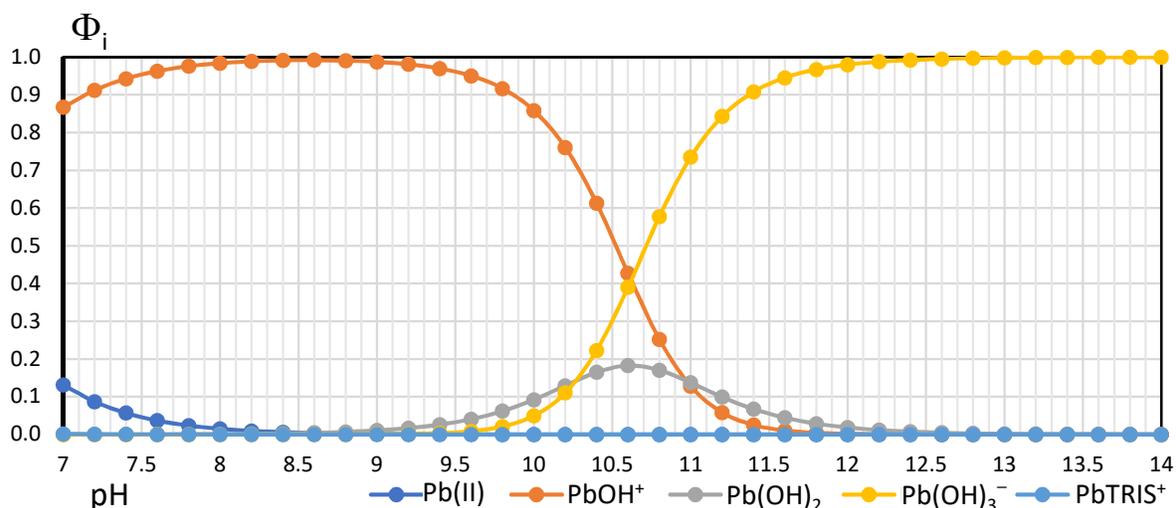
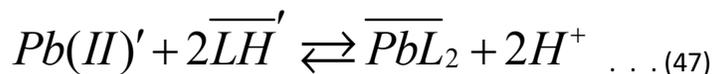


Figura 4.14. Diagrama de fracción de especies para Pb(II) en función del pH para las disoluciones amortiguadas con TRIS.

De los diagramas de las figuras 4.13 y 4.14 podemos interpretar que a las especies químicas predominantes a pH 5 es Pb^{2+} , a pH 6 predominan las especies Pb^{2+} y $Pb(OH)^+$, mientras que a pH de 7 a 9 la especie predominante es $Pb(OH)^+$. La reacción general que se propone para la formación del complejo Pb(II) – PAN es la siguiente:



Donde la especie $Pb(II)'$ representa al catión Pb^{2+} junto con sus diferentes complejos con hidróxido $Pb(OH)_i^{2-i}$, mientras que la especie LH' representa al indicador metalocrómico PAN, la misma especie parcialmente protonada LH_2^+ y la especie completamente desprotonada L^{2-} . A continuación se ilustra los equilibrios ácido – base de PAN en la figura 4.15.

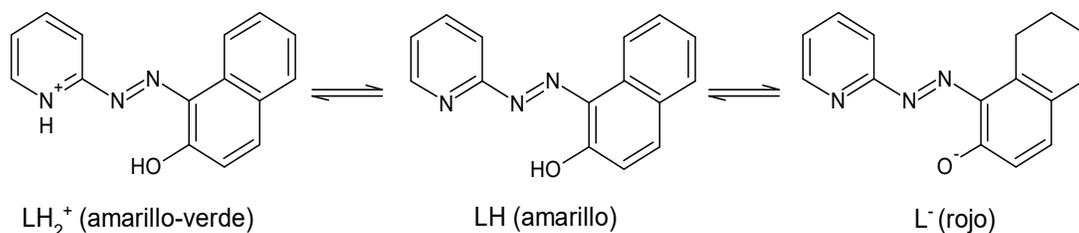


Figura 4.15. Equilibrios ácido – base del PAN y los diferentes cambios de color que presenta.

Considerando que los pKa del indicador metalocrómico son 2.9 y 11.2, se puede pensar que la formación del complejo Pb(II) – PAN no está muy favorecida a pH ácidos, debido a que el indicador está protonado; desde luego conforme aumenta el pH la formación del complejo se verá favorecida, por lo que a valores de pH 7 alcanza un máximo, aunque en estas condiciones la formación de la especie $\text{Pb}(\text{OH})^+$ es importante; por ser una especie catiónica es muy probable que también sea extraíble en la optomembrana y se lleve a cabo la formación de un complejo del tipo PbPANOH^+ . Para valores de pH mayores a 7, nuevamente la formación del complejo Pb(II) – PAN se ve desfavorecida, pero se mantiene constante a partir de pH 8.

4.4.2 Efecto del pH en la detección de Cu(II).

El efecto del pH en la formación del complejo de Cu(II) y el PAN, se muestran en el siguiente gráfico de la figura 4.16.

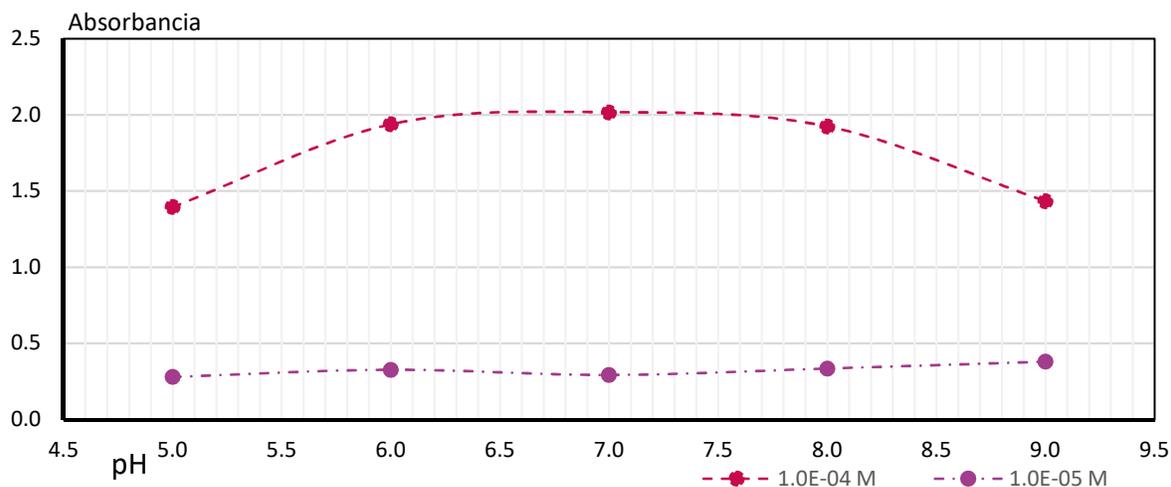


Figura 4.16. Gráfica de la dependencia de la formación del complejo Cu(II) – PAN con el pH.

Nuevamente, como en el caso anterior, la forma de la gráfica presenta forma de una campana de gauss para Cu(II) a 1×10^{-4} M, donde la formación del complejo de Cu(II) – PAN se ve favorecida en un intervalo más amplio de pH, en valores de 6 a 8. Mientras que para Cu(II) a 1×10^{-5} M el efecto del pH parece constante en comparación con el caso anterior. Los diagramas de fracción de especie para el Cu(II) se muestran en las figuras 4.17 y 4.18.

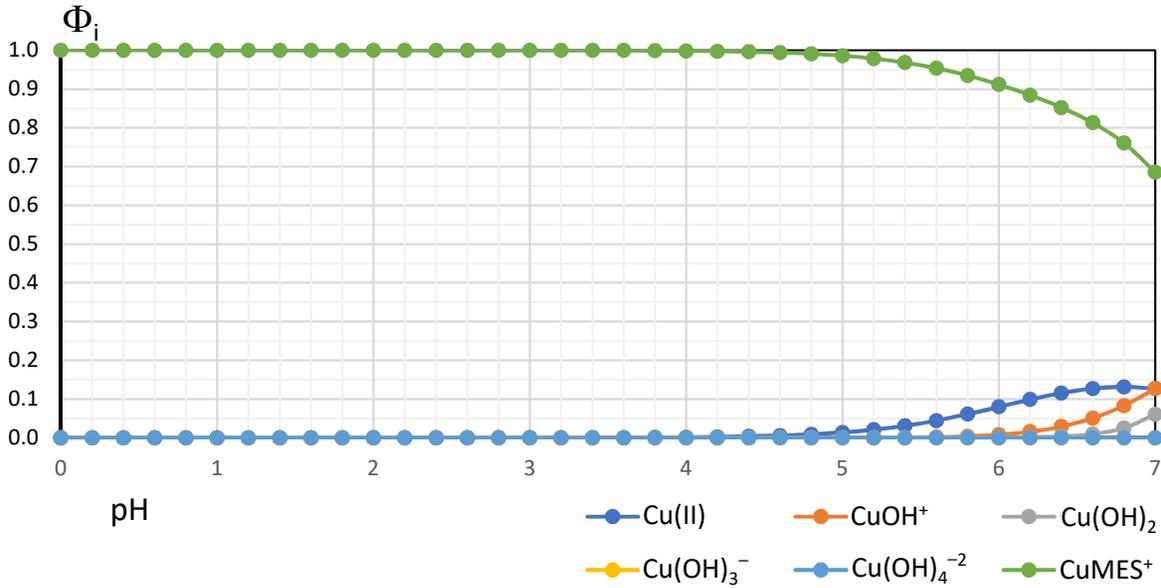


Figura 4.17. Diagrama de fracción de especies para Cu(II) en función del pH para las disoluciones amortiguadas con MES.

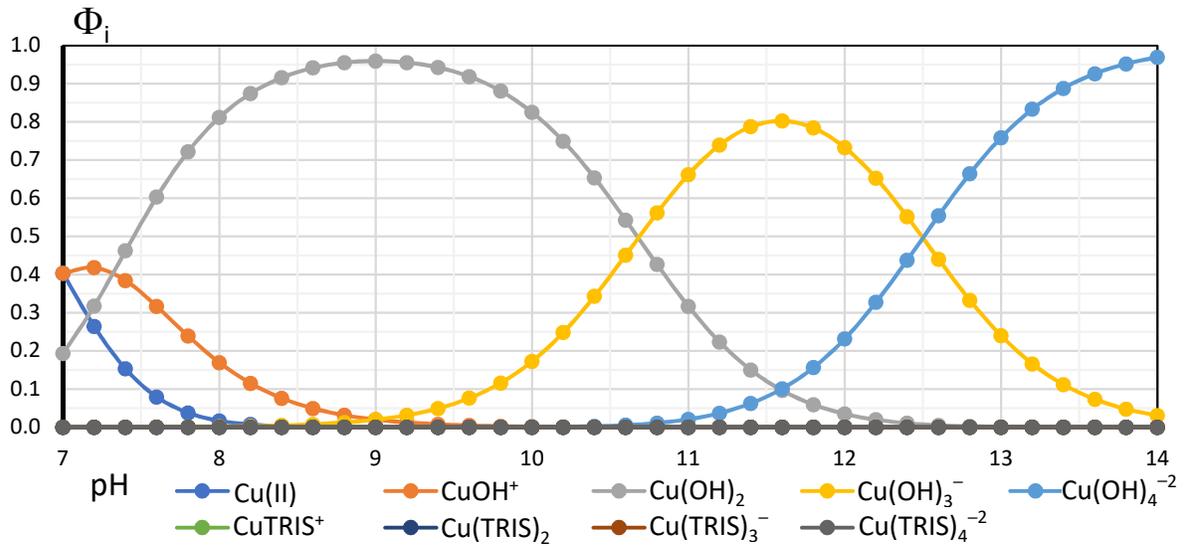
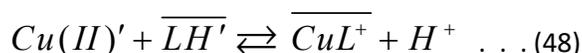


Figura 4.18. Diagrama de fracción de especies para Cu(II) en función del pH para las disoluciones amortiguadas con TRIS.

De los diagramas de fracción de especies anteriores para Cu(II) presentes en las figuras 4.17 y 4.18 se puede estimar que para pH 5 y 6 la especie predominante en la solución es la del complejo entre el catión Cu(II) y el MES, CuMES⁺, mientras que a pH 7 existe una mezcla de especies en una proporción comparable entre ellas las cuales son Cu²⁺, CuOH⁺ y Cu(OH)₂, para pH 8 predominan las especies CuOH⁺ y Cu(OH)₂ y a pH 9 predomina la especie Cu(OH)₂.

En literatura se reporta tanto la formación de un complejo, CuPAN⁺ en solución^{54, 38, 62}, como de dos complejos entre el PAN y el ion metálico Cu(II), CuPAN⁺ y Cu(PAN)₂ en una optomembrana de Nafion[®], aunque se discute una notable disminución de la estabilidad para el complejo 1:2, atribuido a que la molécula del PAN actúa mejor como un ligante bidentado que uno tridentado. La formación del complejo 1:2 ocasionalmente se llega a reportar y su formación se atribuye a un exceso presente de PAN en el sistema de estudio^{38, 55}. La reacción de formación del complejo de Cu(II) – PAN es la siguiente:



donde Cu(II)' representa a la especie libre de Cu²⁺ junto con sus diferentes complejos con hidróxido Cu(OH)_i²⁻ⁱ, mientras que la especie LH' representa al indicador metalocrómico PAN, la misma especie parcialmente protonada LH₂⁺ y la especie completamente desprotonada L⁻².

De forma similar al caso de la formación del complejo de Pb(II) – PAN, la formación del complejo de Cu – PAN se ve desfavorecida a pH ácido por la protonación del indicador, sin embargo, a medida que aumenta el pH la formación del complejo se favorece y se mantiene constante para el intervalo 6 < pH < 8, lo cual puede explicarse por la formación del complejo de CuPAN⁺ a partir complejo CuMES⁺, la formación del complejo de cobre(II) con el PAN se puede justificar tomando como referencia las constantes de formación en fase acuosa para ambos complejos, los valores reportados en la literatura son log β = 16 y log β = 4.90 para CuPAN⁺ y CuMES⁺ respectivamente. Estos valores muestran que la formación del complejo de cobre con PAN está más favorecida termodinámicamente. Para pH mayores a 8 la disminución de las condiciones para la detección colorimétrica del catión metálico Cu(II) disminuye por la presencia de complejos hidróxido con el catión cobre, como es el caso de Cu(OH)₂.

4.4.3 Efecto del pH en la detección de Zn(II).

La dependencia de la formación del complejo entre el Zn(II) y el PAN con el pH se muestra en la gráfica de la figura 4.19.

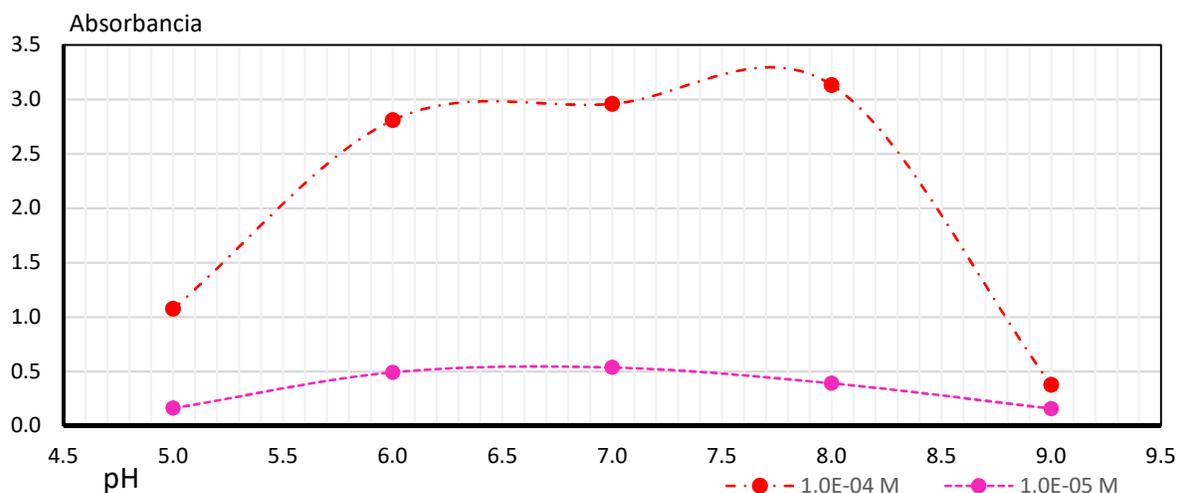
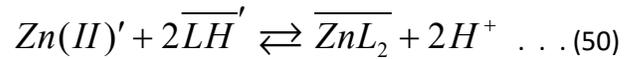
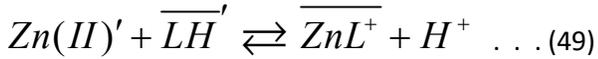


Figura 4.19. Gráfico de la dependencia de la formación del complejo de Zn(II) – PAN con el pH.

Al igual que en los dos casos anteriores, la gráfica que relaciona la dependencia del pH con la formación del complejo Zn(II) – PAN presenta una forma de campana para ambas concentraciones 1x10⁻⁴ M y 1x10⁻⁵ M de Cu(II), donde las condiciones más favorables se encuentran en el intervalo 6 < pH < 8. Los diagramas de fracción de especies del Zn(II) para todo el intervalo de pH en medio acuoso está representado en las figuras 4.20 y 4.21.

De acuerdo con los diagramas de las figuras 4.20 y 4.21, las especies predominantes de Zn(II) cambian a lo largo del intervalo de pH 0 a 14 en solución, para valores de pH de 5 a 7, la especie predominante es el complejo ZnMES⁺ y el catión libre Zn⁺², para pH 8 se presenta tanto el catión libre Zn²⁺ como uno de los complejos hidróxido de zinc Zn(OH)₂, mientras que a pH 9 la especie predominante es el complejo hidróxido del zinc, Zn(OH)₂. En la literatura se reportan la

formación dos complejos entre el Zn(II) y el PAN, las reacciones de formación de estos complejos se presentan a continuación⁵⁴.



Donde Zn(II)' representa a la especie libre de Zn²⁺ junto con sus diferentes complejos con hidróxido Zn(OH)_i²⁻ⁱ, mientras que la especie LH representa al indicador metalocrómico PAN, la misma especie parcialmente protonada LH₂⁺ y la especie completamente desprotonada L⁻².

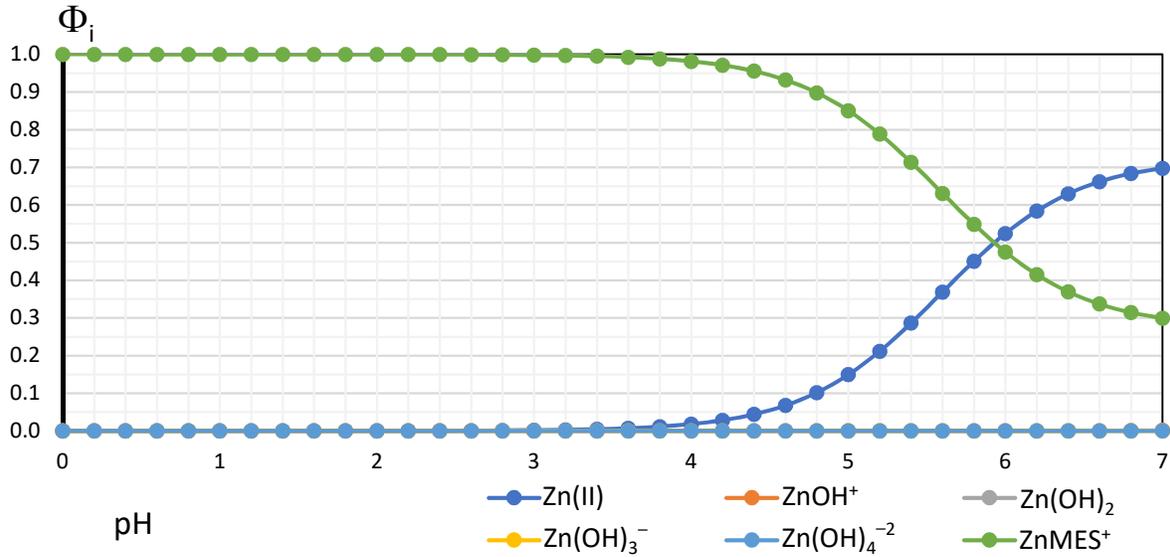


Figura 4.20. Diagrama de la fracción de especies de Zn(II) en función del pH para las disoluciones amortiguadas con MES.

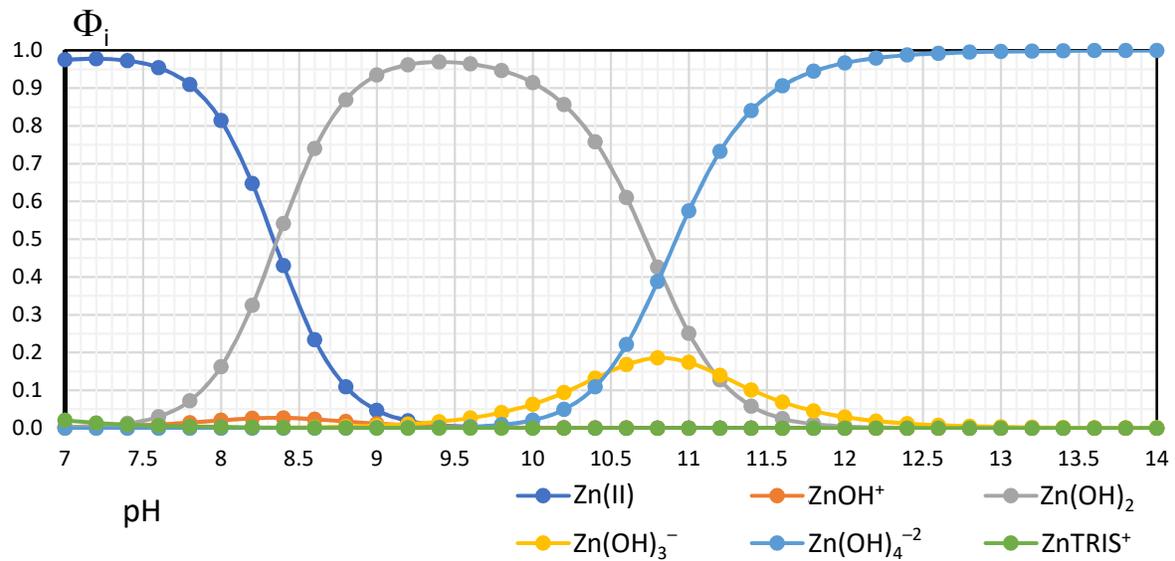


Figura 4.21. Diagrama de la fracción de especies de Zn(II) en función del pH para las disoluciones amortiguadas con TRIS.

Con la información del diagrama de fracción de especies de Zn(II), es posible entender la relación que se presenta entre la formación del complejo Zn(II) – PAN y el pH. A pH menores de 6 la formación del complejo está limitada por la protonación del PAN, mientras que en el intervalo de $6 < \text{pH} < 8$, la formación del complejo en la placa polimérica se mantiene casi constante y favorable debido principalmente la formación del complejo de ZnPAN^+ y Zn(PAN)_2 a partir complejo ZnMES^+ y el catión Zn(II) libre, la formación del complejo de zinc(II) con el PAN se puede justificar de la misma manera que en el caso anterior, tomando como referencia las constantes de formación en fase acuosa para ambos complejos, los valores reportados en la literatura son $\log \beta_1 = 11.2$, $\log \beta_2 = 21.7$ y $\log \beta = 3.80$ para ZnPAN^+ , Zn(PAN)_2 y CuMES^+ respectivamente. Estos valores muestran que la formación de los complejos de zinc con PAN está más favorecidos termodinámicamente que el complejo con MES. A pH mayores de 8 la disminución de la concentración del catión libre de Zn(II) por la formación de los complejos hidróxidos, principalmente el Zn(OH)_2 , son los que inhiben la formación del complejo colorido de zinc.

4.5 Tiempo de detección de los cationes metálicos.

Un importante parámetro analítico de evaluación en el desempeño de la detección de sensores poliméricos es el tiempo de respuesta. El tiempo de respuesta se define como el tiempo requerido para que la señal de la optomembrana alcance el 95 % de su valor final, o donde la señal se vuelve constante, el estado de equilibrio. Dicho de otro modo, es el tiempo que involucra la difusión del analito desde la solución a la interfase de la membrana y la asociación con el indicador^{10, 63, 64}. La respuesta temporal de la optomembrana de CTA – TEHP – PAN evaluó a tres diferentes concentraciones del catión metálico, 1×10^{-3} M, 1×10^{-4} M y 1×10^{-5} M a pH 6 durante un periodo de 60 min, con agitación de $1/100 \text{ min}^{-1}$ en un agitador de plato orbital. Las curvas de la respuesta temporal para las optomembranas expuestas a Pb(II), Cu(II) y Zn(II) se muestran en las figuras 4.22, 4.23 y 4.24 respectivamente.

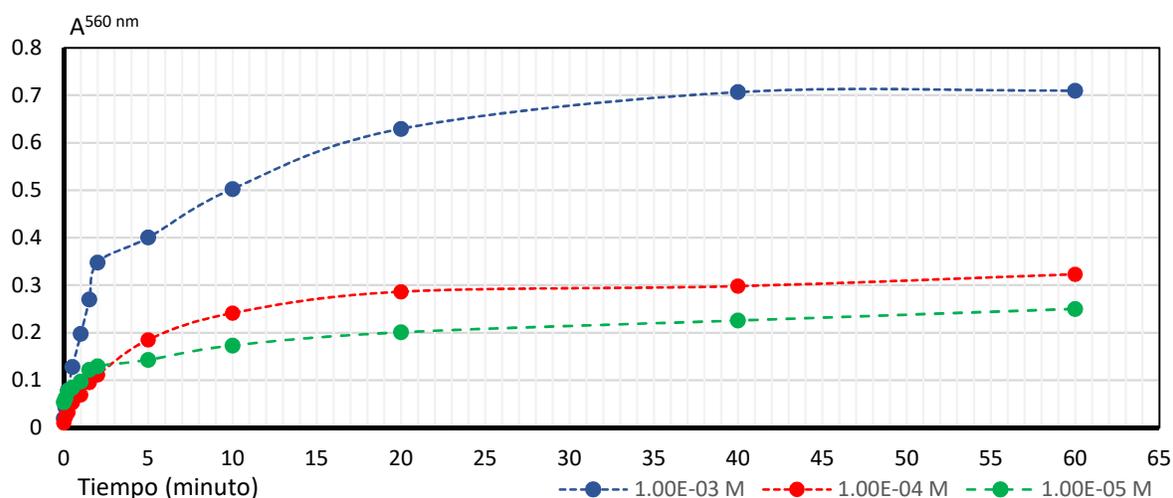


Figura 4.22. Respuesta temporal de la optomembrana de CTA – TEHP – PAN a Pb(II) en solución en tres diferentes concentraciones.

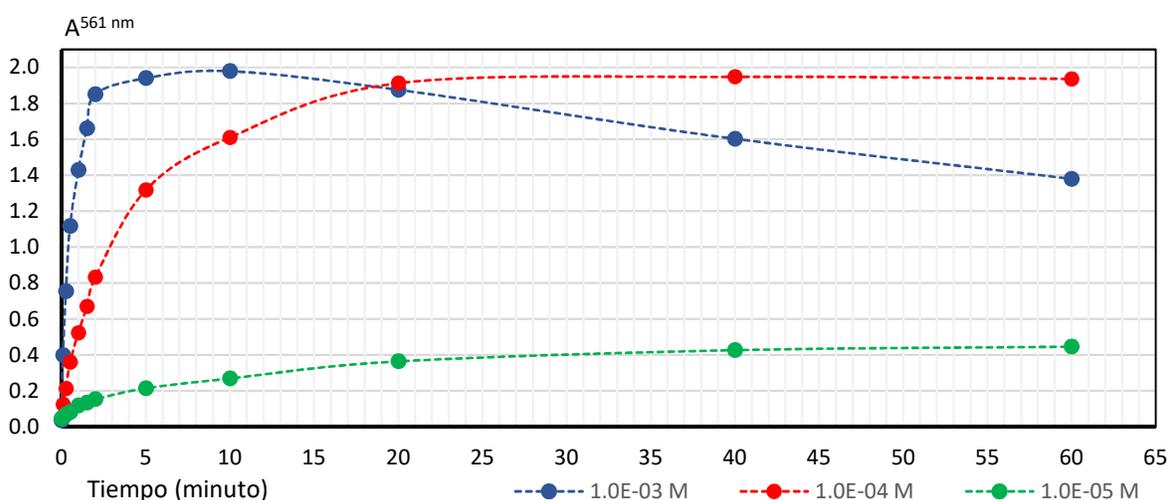


Figura 4.23. Respuesta temporal de la optomembrana de CTA – TEHP – PAN a Cu(II) en solución en tres diferentes concentraciones.

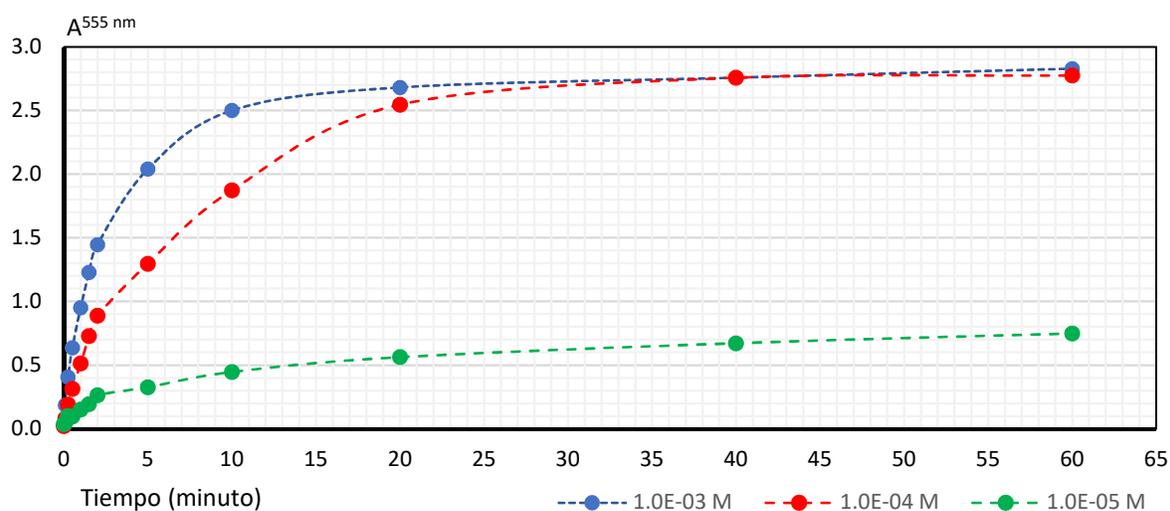


Figura 4.24. Respuesta temporal de la optomembrana de CTA – TEHP – PAN a Zn(II) en solución a tres diferentes concentraciones.

La membrana alcanza un estado de equilibrio de la señal óptica en 20 minutos en los tres niveles de concentración y para los tres cationes metálicos, Pb(II), Cu(II) y Zn(II). La gráfica muestra un comportamiento característico para los sensores de este tipo reportados previamente en la literatura¹⁵.

Sin embargo, al comparar el tiempo de respuesta de esta optomembrana con los reportados, en términos generales, esta membrana no presenta tiempos de detección tan cortos como otros materiales de este tipo, los cuales reportan tiempos de detección dentro de los primero cinco minutos de contacto de la membrana con la fase acuosa. Las respuestas temporales de detección obtenidas en este trabajo son comparables con otra optomembrana con el mismo indicador metalocrómico PAN reportada en la literatura²⁵.

Observando el comportamiento de la gráfica de la respuesta temporal de la optomembrana para Cu(II), se puede ver que la señal óptica para la curva a 1×10^{-3} M de Cu(II) cae a partir del minuto 20, lo cual es una evidencia de la lixiviación del complejo CuPAN^+ , el cual físicamente se pudo apreciar por la coloración rosa de la fase acuosa como se muestra en la figura 4.25, el complejo al ser cargado es más afín electrostáticamente a la fase acuosa que a los sitios activos de la optomembrana que se localizan en los dipolos de los grupos acetato del polímero soporte.



Figura 4.25. Imagen de la lixiviación del complejo de CuPAN⁺ de la película polimérica.

Considerando la siguiente ecuación:

$$t_{95\%} = \frac{1.13 d^2}{D_m} \dots (51)$$

donde d y D_m son el espesor de la membrana y el coeficiente de difusión de las especies en la fase polimérica respectivamente, es posible calcular el coeficiente de difusión de los diferentes cationes metálicos, Pb(II), Zn(II) y Cu(II). Despejando D_m de la ecuación anterior queda³⁹

$$D_m = \frac{1.13 d^2}{t_{95\%}} \dots (52)$$

Considerando que las optomembranas tienen un espesor de $101.8 \mu\text{m} \pm 9 \mu\text{m}$ ($n = 90$) y el tiempo de respuesta para los diferentes cationes metálicos de la membrana $t_{95\%}$, es de 20 minutos, se puede estimar el coeficiente de difusión de las especies metálicas en la membrana. El cálculo se muestra a continuación

$$D_m = \frac{1.13 d^2}{t_{95\%}} = \frac{1.13(0.0102\text{cm})^2}{1200\text{s}} = 97.9 \times 10^{-9} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$$

El coeficiente de difusión de las especies metálicas en la membrana se estima en $97.9 \times 10^{-9} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, lo cual es un valor que entra en el orden promedio de los coeficientes de difusión de especies presentes en sólidos ($10^{-9} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$). Al tener el mismo coeficiente de difusión para los tres cationes metálicos con la optomembrana propuesta, se puede ver que dicho coeficiente no depende del tipo de ion metálico, ni su concentración en medio acuoso, este aspecto ya ha sido comentado en la literatura. Sin embargo, se ha establecido una mayor dependencia del coeficiente de difusión con la concentración y distribución de los componentes de la membrana además del espesor de este material³⁹.

4.6 Respuesta de la optomembrana a la concentración de los cationes metálicos.

El intervalo lineal para el cual la respuesta de la optomembrana puede medirse adecuadamente está determinada por los valores de α que presenta el polímero a diferentes niveles de concentración. Tradicionalmente se obtienen curvas de forma sigmoideal cuando se grafica el valor de la función α ó $1 - \alpha$ frente al $\log C_{M(II)}$, donde los valores límites o extremos de dicha función no presentan un cambio significativo alguno respecto a la A relativa en la longitud de onda de medición, puesto que físicamente se relacionan con el estado en el cual el cromoforo se encuentra totalmente complejoado, $\alpha = 1$ o $1 - \alpha = 0$. Por el contrario, para valores de α mínimos ó $1 - \alpha = 1$, la concentración de $M(II)$ es insuficiente para producir un cambio de color apreciable en el polímero.

En la figura 4.26 se muestran las curvas de $1 - \alpha$ en función del $\log C_{M(II)}$ para los tres cationes metálicos estudiados. En el caso de $Zn(II)$ y $Cu(II)$, se observan curvas de forma sigmoideal muy parecidas, inclusive se alcanzan a traslapar. Ambas curvas presentan una región donde se presenta una dependencia lineal entre la respuesta del sensor polimérico y el $\log C_{M(II)}$, en un intervalo de concentración aproximado entre 10^{-5} M y 10^{-4} M, o de 0.64 ppm – 6.40 ppm para $Cu(II)$ y 0.65 ppm – 6.54 ppm para $Zn(II)$. Es evidente que la película polimérica se satura al estar en contacto con disoluciones de $Cu(II)$ o $Zn(II)$ a 10^{-3} M.

La curva de respuesta de la optomembrana hacia $Pb(II)$ es un caso distinto respecto a los casos de $Zn(II)$ y $Cu(II)$ estudiados. Para la curva de respuesta de la optomembrana hacia la concentración de los cationes $Pb(II)$ no se puede apreciar una respuesta lineal del material. El intervalo de la gráfica que corresponde a los valores de $\log C_{Pb(II)}$ que va de -6 a -4, se podría ver como un par de curvas de forma sigmoideal sobrepuestas, en las cuales se puede apreciar dos respuestas lineales del material sensor para la misma curva. Esta respuesta peculiar de la optomembrana puede ser consecuencia de la extracción y complejación de dos especies distintas, el catión libre y el primer complejo hidróxido de $Pb(II)$. Observando la figura 4.13, la cual corresponde al diagrama de fracción de especies de $Pb(II)$ en función del pH, para el pH de trabajo de las disoluciones en este experimento se presentan dos especies predominantes en la disolución, estas son $Pb(II)$ y $Pb(OH)^+$ al 60 y 40 por ciento de predominancia, respectivamente. Sin embargo, si consultamos las figuras 4.17 y 4.20, que corresponden a los diagramas de fracción de especies del $Cu(II)$ y el $Zn(II)$ en función del pH respectivamente, encontramos que las especies predominantes en el caso del estudio de cobre son los cationes $Cu(II)$ y el complejo $CuMES^+$, en fracciones del 8 y 91 por ciento respectivamente. Para el caso del zinc, a pH 6 las especies predominantes son los cationes $Zn(II)$ y $ZnMES^+$, dichas especies predominan en el 52 y 48 por ciento, respectivamente. Si se toma como referencia, los valores de las constantes de formación de complejos para el cobre con MES y PAN ($\log \beta^{Cu/MES} = 4.90$ y $\log \beta^{Cu/PAN} = 16$; $\log \beta^{Zn/MES} = 3.80$ y $\log \beta^{Zn/PAN} = 21.7$), los complejos de $Cu(II)$ y $Zn(II)$ con MES, a pesar de ser predominantes en los casos respectivos, se pueden considerar como complejos lábiles o considerar al MES como un ligante más débil que el PAN frente a cualquiera de los cationes mencionados anteriormente, por lo que los cationes metálicos anteriores pueden formar complejos más estables con el PAN presente en la película.

De lo descrito anteriormente, se concluye que la optomembrana presenta una respuesta lineal en un intervalo de concentración de 1×10^{-5} M a 1×10^{-4} M para los cationes $Zn(II)$ y $Cu(II)$, no así para $Pb(II)$, este resultado se utilizará para definir posteriormente los niveles de concentración para cada catión metálico en la construcción del modelo de calibración.

A partir de la forma sigmoideal que se presentan en las gráficas de la figura 4.26, es importante señalar que la respuesta lineal del polímero depende de la cantidad de masa que se extrae de la disolución hacia la membrana hasta el grado de saturación del polímero. Por lo tanto, se puede anticipar que en la construcción de un modelo de calibración multivariable para tres cationes metálicos, el intervalo de respuesta lineal de la optomembrana se vea disminuido puesto que el polímero estará expuesto a una cantidad de masa tres veces mayor que en el caso de los experimentos

presentado en esta sección, esto generará un fuerte grado de correlación entre los factores experimentales que corresponderán a los cationes metálicos presentes en la disolución del experimento, a esto hay que sumarle la compatibilidad química entre el cromoionóforo y el catión metálico, por lo que la implementación de técnicas quimiométricas especializadas en la descomposición de la variabilidad será fundamental.

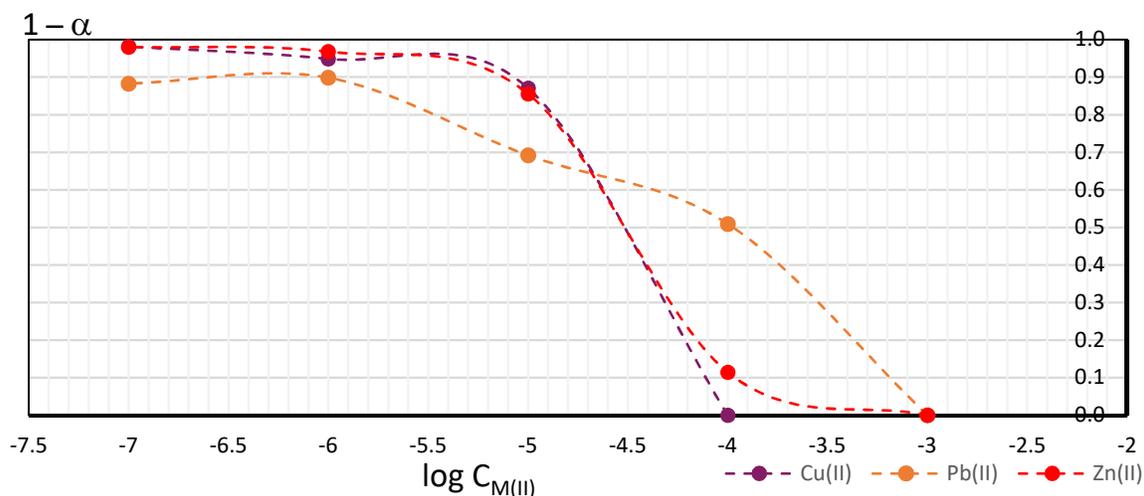


Figura 4.26. Evaluación de la respuesta de la optomembrana a diferentes niveles de concentración a $\text{pH} = 6$.

4.7 Durabilidad de la señal analítica en la optomembrana.

Un aspecto importante de la información que contiene la película polimérica es la estabilidad temporal de la señal analítica, como se sabe, no todos los compuestos que forman complejos, o éstos mismos, son estables fotoquímicamente. Por lo tanto, una vez obtenida la señal en las diferentes optomembranas para los metales Pb(II), Zn(II) y Cu(II) a tres diferentes concentraciones molares se evaluó el comportamiento de la absorbancia del complejo generado en el polímero a través de un periodo de 15 días, exponiendo el material detector a la luz natural o en ausencia de esta misma. El objetivo de exponer la optomembrana a tres concentraciones molares distintas del catión metálico es formar una cantidad diferenciada del complejo dentro de la película y evaluar la estabilidad fotoquímica del complejo metal – indicador en presencia o ausencia de la luz natural y el tiempo.

4.7.1 Señal analítica en ausencia de luz natural.

4.7.1.1 Cobre.

El gráfico que muestra la variación de la absorbancia del complejo Cu(II) – PAN en la película polimérica durante un periodo de quince días en ausencia de luz natural se muestra en la figura 4.27. El complejo de Cu(II) – PAN se formó dada la exposición del polímero dopado con PAN con tres disoluciones de Cu(II) a diferentes concentraciones molares.

En general, los polímeros expuestos a tres concentraciones diferentes de Cu(II), muestran que la señal analítica que se genera en la optomembrana por la formación del complejo Cu(II) – PAN se mantiene constante durante un periodo de 15 días, no se observa una pérdida importante de la señal analítica durante este periodo.

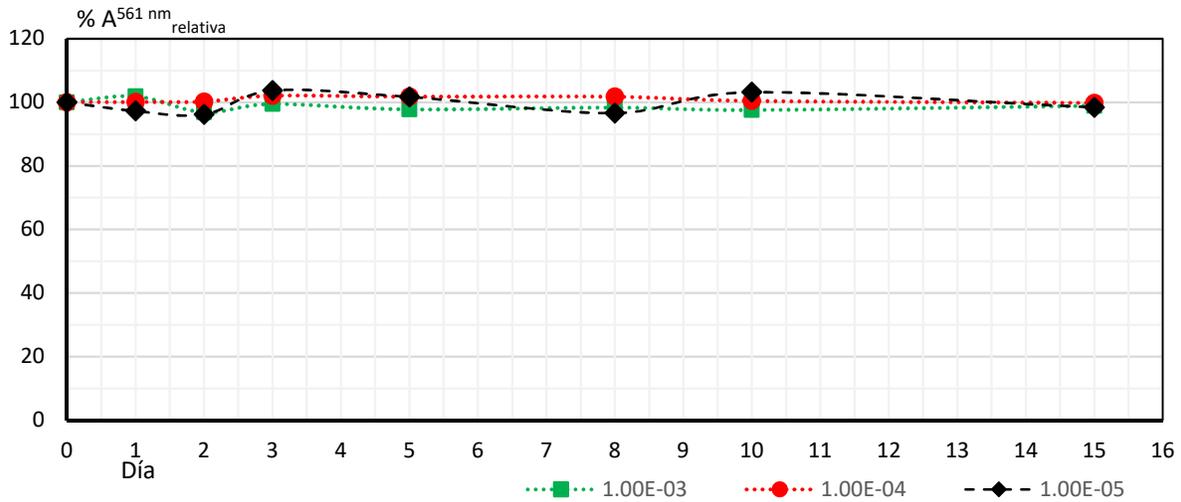


Figura 4.27. Estabilidad de la señal analítica en la optomembrana para Cu(II) en ausencia de luz natural a tres concentraciones molares.

4.7.1.2 Plomo.

El gráfico que muestra la variación de la absorbancia del complejo Pb(II) – PAN en la película polimérica durante un periodo de quince días en ausencia de luz natural se muestra en la figura 4.28. El complejo de Pb(II) – PAN se formó por la exposición del polímero dopado con PAN con tres disoluciones de Pb(II) a diferentes concentraciones molares.

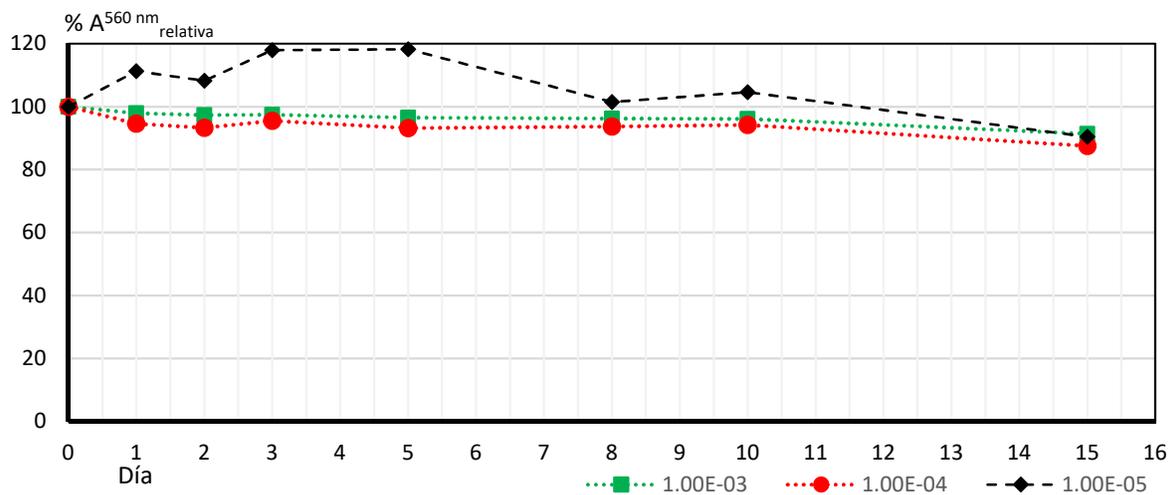


Figura 4.28. Estabilidad de la señal analítica en la optomembrana para Pb(II) en ausencia de la luz natural a tres concentraciones molares.

La señal analítica para los sensores poliméricos expuestos a 1×10^{-3} y 1×10^{-4} M de Pb(II) se comportan de manera muy similar, desde las 24 horas posteriores al proceso de detección se observa una mínima pérdida de información de la absorbancia la cual se mantiene constante hasta el día 10, posteriormente, el día 15 se observa una pérdida de la señal de un 10% de la absorbancia inicial. La película expuesta a una solución de 1×10^{-5} M de Pb(II) muestra un comportamiento anómalo o no esperado donde la señal del complejo Pb(II) – PAN aumenta, no obstante, también presenta una caída de la señal analítica a partir del día 10.

Se propone que los puntos anormales que se muestran para la línea de color negro de la gráfica mostrada en la figura 4.28 pueden tener diferentes causas, una de las cuales se puede atribuir a la variabilidad de las mediciones por el espectrofotómetro ultravioleta – visible, pero también es válido pensar en una formación posterior del complejo entre el catión Pb(II) y el PAN debido a una cinética de reacción lenta de la complejación. Esta idea viene de la literatura, la cual reporta que el complejo Pb(II) – PAN es de color rojo, mientras que la coloración que se asocia a la formación de este mismo complejo en la matriz polimérica es de color naranja, esta coloración naranja se considera resultado del color rojo del complejo del PAN y Pb(II) y el color amarillo del PAN libre, ambas bandas se aprecian en el espectro ultravioleta – visible de la película³². Omitiendo las anomalías expuestas anteriormente, en general se puede establecer una pérdida general de la señal analítica del 10% posterior a los quince días en que se realizó la primera medición, independientemente de la cantidad de complejo Pb(II) – PAN presente en la membrana.

4.7.1.3 Zinc.

El gráfico que muestra la variación de la absorbancia del complejo Zn(II) – PAN en la película polimérica durante un periodo de quince días en ausencia de luz natural se muestra en la figura 4.29. El complejo de Zn(II) – PAN se formó por la exposición del polímero dopado con PAN con tres disoluciones de Zn(II) a diferentes concentraciones molares con el objetivo de tener presente cantidades del complejo Zn(II) – PAN dentro de la matriz polimérica.

La durabilidad de la señal analítica del complejo Zn(II) – PAN en la película polimérica expuesta a tres concentraciones molares (1×10^{-3} M, 1×10^{-4} M, 1×10^{-5} M) muestran comportamientos diferentes. Para el caso de la señal del polímero en contacto con la disolución de Zn(II) 1×10^{-3} M, la señal se mantiene constante respecto a lo obtenido inicialmente durante un periodo de cinco días, finalmente la señal cae hasta un 40 por ciento de la inicial. La señal de la película polimérica expuesta a 1×10^{-4} M de Zn(II) presenta una pérdida mínima de la información inicial pero esta señal una vez se mantiene constante hasta el día ocho donde posteriormente disminuye 20 por ciento, recuperando un 80% de la absorbancia inicial. El comportamiento del $\%A_{\text{relativa}}^{555 \text{ nm}}$ del complejo Zn(II) – PAN en el polímero expuesto a la disolución de Zn(II) 1×10^{-5} M presenta el mismo comportamiento que se observa en el caso de Pb(II), donde se observa un aumento de la absorbancia a partir del día tres, sin embargo, la señal se mantiene igual respecto a la inicial al final del proceso.

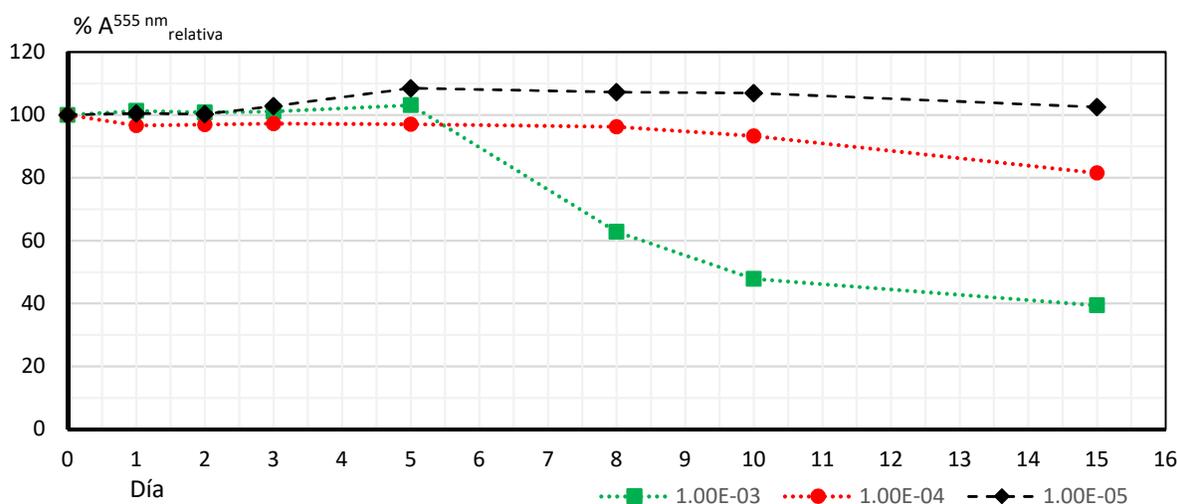


Figura 4.29. Estabilidad de la señal analítica en la optomembrana para Zn(II) en ausencia de luz natural a tres concentraciones molares.

Nuevamente, como en el caso anterior, se presenta el mismo efecto no esperado en el valor de la absorbancia del complejo de Zn(PAN)_2 de la película a partir del tercer día para la misma concentración. Las causas que se pueden atribuir a este efecto, nuevamente se podría pensar en la variabilidad de las mediciones obtenidas en el espectrofotómetro ultravioleta – visible, pero no en una formación póstuma del complejo entre Zn(II) y PAN puesto que la banda que se asocia al PAN libre no se presenta en ninguno de los espectros analizados en este experimento. Por tanto, es importante recordar que el espectro ultravioleta – visible que se muestra en la figura 4.6 muestra dos bandas características que se asocian a la formación de dos complejos diferentes con el PAN, estas son a 518 nm y 555 nm que se asocian a los complejos ZnPAN^+ y Zn(PAN)_2 respectivamente. Es posible pensar que el aumento del % A_{relativa} visto en la optomembrana expuesta a la disolución 1×10^{-5} M de Zn(II) se deba a una conversión del complejo ZnPAN^+ en el complejo Zn(PAN)_2 , generando una mayor absorbancia a 555 nm que es la longitud de onda de medición que se empleó para el zinc.

Contrariamente a lo que se tenía supuesto, la señal analítica se mantiene constante cuando se tiene concentraciones menores del complejo en la optomembrana, lo cual se puede atribuir a una especie de exudación del complejo que se favorece en ambientes donde la concentración de éste es mayor, esto ocurre comúnmente cuando la película se expone a concentraciones 10^{-3} M o mayores de Cu(II) o Zn(II) en fase acuosa, en este caso, podría ser a través de la exudación del plastificante, un problema común que se presenta en membranas poliméricas de inclusión.

4.7.2 Señal analítica en presencia de luz natural.

4.7.2.1. Cobre.

El gráfico que muestra la variación de la absorbancia del complejo $\text{Cu(II)} - \text{PAN}$ en la película polimérica durante un periodo de quince días en presencia de luz natural se muestra en la figura 4.30. El complejo de $\text{Cu(II)} - \text{PAN}$ se formó por la exposición del polímero dopado con PAN con tres disoluciones de Cu(II) a diferentes concentraciones molares.

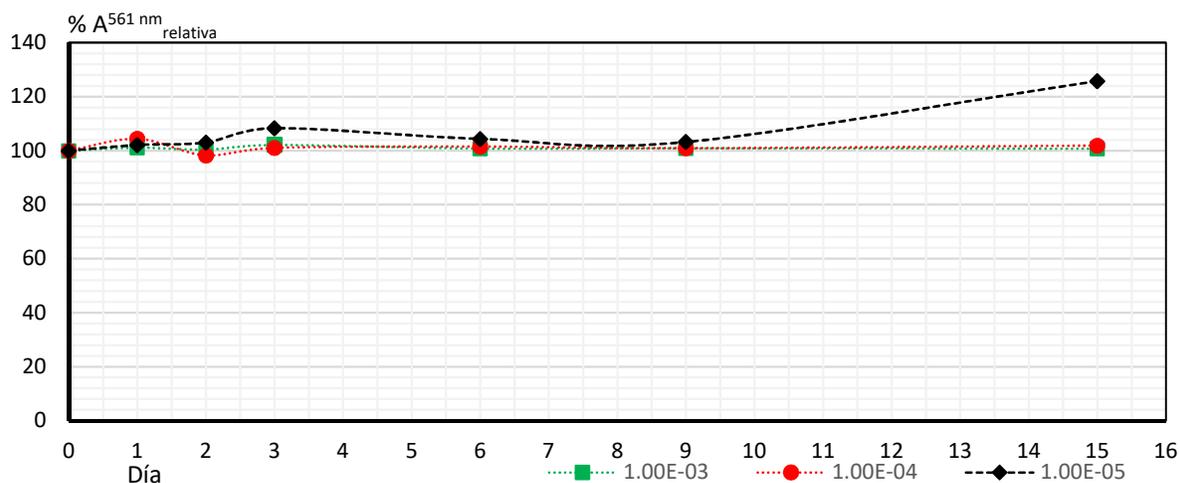


Figura 4.30. Estabilidad de la señal analítica en la optomembrana para Cu(II) a tres concentraciones molares en presencia de luz natural.

De acuerdo con lo observado en la gráfica de la figura 4.30, la absorbancia del complejo de $\text{Cu(II)} - \text{PAN}$ para las películas poliméricas en contacto con la disolución de Cu(II) a 1×10^{-3} M y 1×10^{-4} M a pH 6, se mantiene perfectamente constante durante un periodo de quince días. Sin embargo, en el caso del experimento donde la película se expone a una solución

1×10^{-5} M de Cu(II) se observa un comportamiento anómalo, donde el porcentaje de la absorbancia relativa aumenta significativamente, similar a lo que ocurría en la evaluación de la durabilidad de la señal analítica para plomo y zinc en la sección anterior. Esta anomalía se puede asociar a una posible formación póstuma del complejo Cu(II) – PAN catalizada por la luz solar.

4.7.2.2 Plomo.

El gráfico que muestra el % $A_{\text{relativa}}^{560 \text{ nm}}$ del complejo Pb(II) – PAN en la película polimérica durante un periodo de quince días en presencia de luz natural se muestra en la figura 4.31. El complejo de Pb(II) – PAN se formó por la exposición del polímero dopado con PAN con tres disoluciones de Pb(II) a diferentes concentraciones molares.

Comparando el gráfico que se presenta en la figura 4.31 con el gráfico que se presenta en la figura 4.28, se puede observar claramente que en ninguno de los tres casos estudiados en presencia de luz natural se observa una señal constante, y en estos mismos tres casos la estabilidad temporal del complejo Pb(II) – PAN disminuye notablemente cuando la película es expuesta a la luz natural después de 72 horas. Sin embargo, se estima que la optomembrana con una mayor cantidad de complejo presente (caso 1×10^{-3} M) es la que más se ve afectada por la degradación del complejo por la luz solar, le sigue la optomembrana expuesta a la solución de Pb(II) 1×10^{-4} M y por último la optomembrana en contacto con la solución de Pb(II) 1×10^{-5} M, con una recuperación final del 38, 78 y 88 por ciento respectivamente.

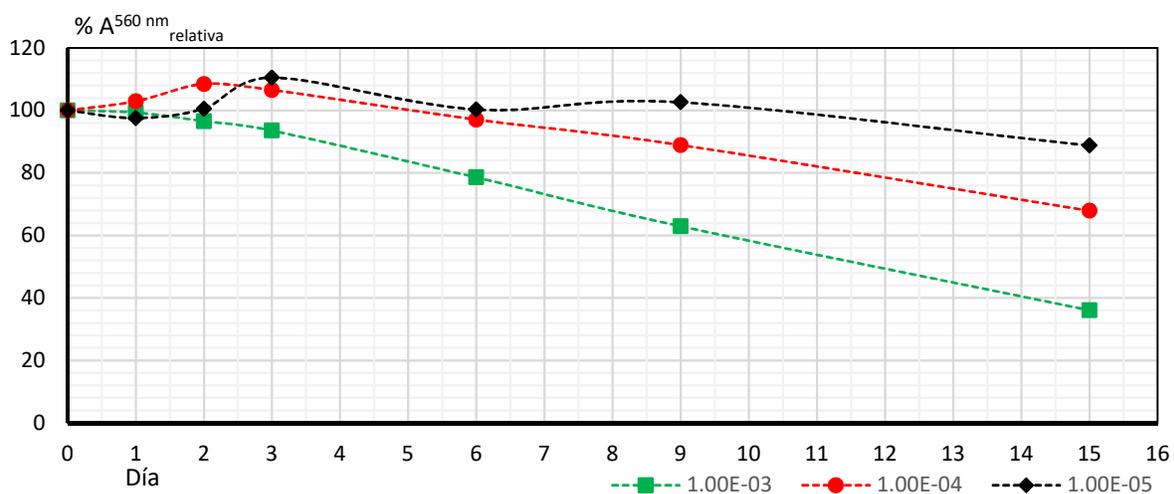


Figura 4.31. Estabilidad de la señal analítica en la optomembrana para Pb(II) a tres concentraciones molares en presencia de luz natural.

4.7.2.3 Zinc.

El gráfico que muestra la variación de la absorbancia del complejo Zn(II) – PAN en la película polimérica durante un periodo de quince días en presencia de luz natural se muestra en la figura 4.32. El complejo de Zn(II) – PAN se formó por la exposición del polímero dopado con PAN con tres disoluciones de Zn(II) a diferentes concentraciones molares. Nuevamente, se toma como referente la evaluación de la estabilidad del complejo Zn(II) – PAN en ausencia de luz natural mostrado en la figura 4.29. Por lo mostrado en la figura 4.32, se puede apreciar una pérdida de la información analítica por la destrucción del complejo de zinc a causa de la exposición a la luz solar a partir del sexto día. La señal analítica para las optomembranas expuestas a las disoluciones de Zn(II) 1×10^{-4} M y 1×10^{-5} se mantiene constante durante 9 días, mientras que en el caso restante solo es durante seis días. El porcentaje de recuperación de la información inicial para las películas poliméricas expuestas a 1×10^{-3} M, 1×10^{-4} M y 1×10^{-5} M de Zn(II) es de 40, 60 y 90 por ciento respectivamente.

Se observa una influencia negativa de la luz solar en la estabilidad de los complejos de Zn(II) – PAN y Pb(II) – PAN presentes en el polímero, por la destrucción fotoquímica de estos, especialmente para los casos en los cuales estos complejos se forman de manera mayoritaria. Este efecto negativo es posible que se vea acentuada al efecto de exudación del complejo que se presentaba en los polímeros estudiados en ausencia de luz, esta conclusión se contrapone a lo que inicialmente se suponía, en donde una mayor concentración del complejo en la membrana favorecería la estabilidad de la señal analítica.

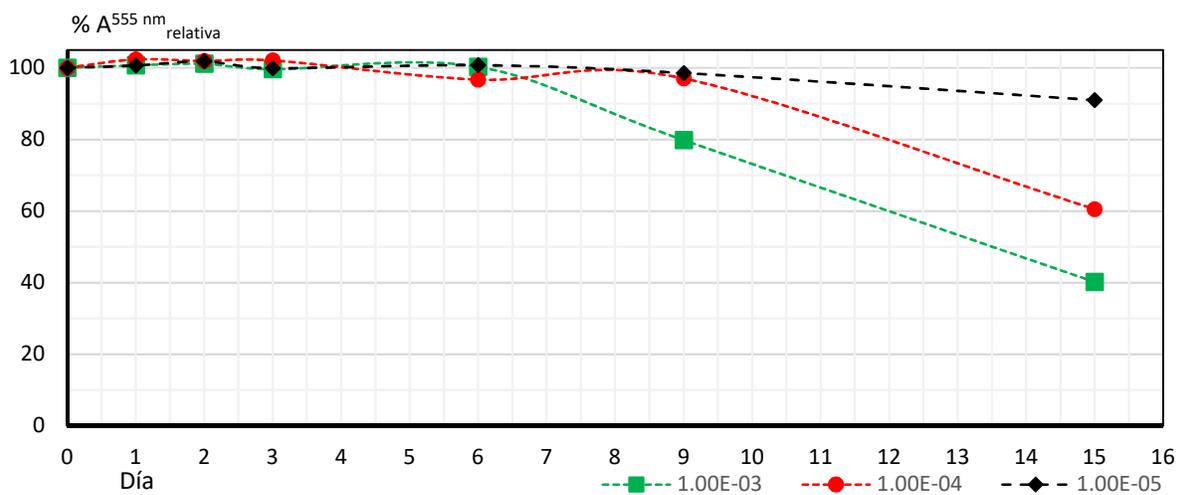


Figura 4.32. Estabilidad de la señal analítica en la optomembrana para Zn(II) a tres concentraciones molares en presencia de luz natural.

Para el caso del complejo de Cu(II) – PAN, no se observó alguna influencia negativa de la luz natural en la estabilidad de la señal analítica, dicha señal se mantuvo constante durante un periodo de quince días. Es muy probable que la estabilidad termodinámica del complejo juegue un papel importante en la durabilidad de la señal analítica, en la literatura se reportan valores de $\log K_f$ de 16 para el complejo Cu(II) – PAN y $\log K_f$ de 11.2, 21.7 para los complejos ZnPAN⁺ y Zn(PAN)₂ respectivamente. Estos valores reflejan una condición termodinámica muy favorable para la generación de estos complejos, sin embargo, este factor no justifica por si solo lo observado en los experimentos de esta sección.

Considerando que el color de los complejos formados están dentro del intervalo de la luz visible, es posible entender que los complejos tanto de Zn(II) y Plomo(II) se vean más afectados en la estabilidad por la absorción de luz solar puesto que absorben la radiación del color complementario (violeta o azul) al que se observan (naranja o rojo), por lo que la radiación absorbida es más energética y puede ser capaz de alterar la estabilidad de forma negativa del complejo, a diferencia del complejo azul – violeta de Cu(II), este absorbe radiación del color complementario (hacia el amarillo – naranja) que corresponde a mayores longitudes de onda de 580 – 600 nm, las cuales son menos energéticas y en teoría perturbarían menos los enlaces de la molécula del complejo entre el Cu(II) y el PAN.

4.8 Reversibilidad de la señal analítica en la optomembrana.

Una de las condiciones que requiere un material detector para que pueda ser reconocido como un sensor es el de la reversibilidad. En diferentes trabajos de investigación se reportan una gran variedad de compuestos ácidos, básicos, complejantes o enmascarantes que tradicionalmente se emplean como regeneradores de optomembranas. Tal es el caso de ácido nítrico HNO₃, ácido clorhídrico HCl, ácido sulfúrico H₂SO₄, hidróxido de sodio NaOH, ácido fosfórico H₃PO₄, ácido etilendiamiotetraacético EDTA, tiocianato de sodio o potasio NaSCN o KSCN, tiourea, glicina, tioacetamida,

etilendiamina, ácido tiosalicílico, ácido 5 – sulfosalicílico dihidratado o fluoruro de sodio $\text{NaF}^{1, 10, 22}$. En el presente trabajo se utilizaron como regeneradores, ácido nítrico, ácido clorhídrico y EDTA en concentración de 0.01 M. La cantidad de ciclos que se evaluaron fue de cinco, en periodos iguales tanto de detección como de regeneración de 60 minutos.

4.8.1 Cobre

La gráfica de la figura 4.33 muestra los valores del % A_{relativa} para los cinco ciclos de detección (puntos arriba) y regeneración (puntos abajo) con los tres regeneradores químicos para el caso del catión Cu(II) . Como se puede ver en la gráfica 4.33, se aprecia una disminución drástica y paulatina del porcentaje de la absorbancia relativa para los tres diferentes regeneradores, lo cual se atribuye a la lixiviación del complejo CuPAN^+ , más que a la efectividad del regenerador, esto se observó por la presencia de una coloración rosa en la fase acuosa en cada uno de los ciclos del sensor, perdiendo finalmente la coloración amarilla el polímero en el quinto ciclo.

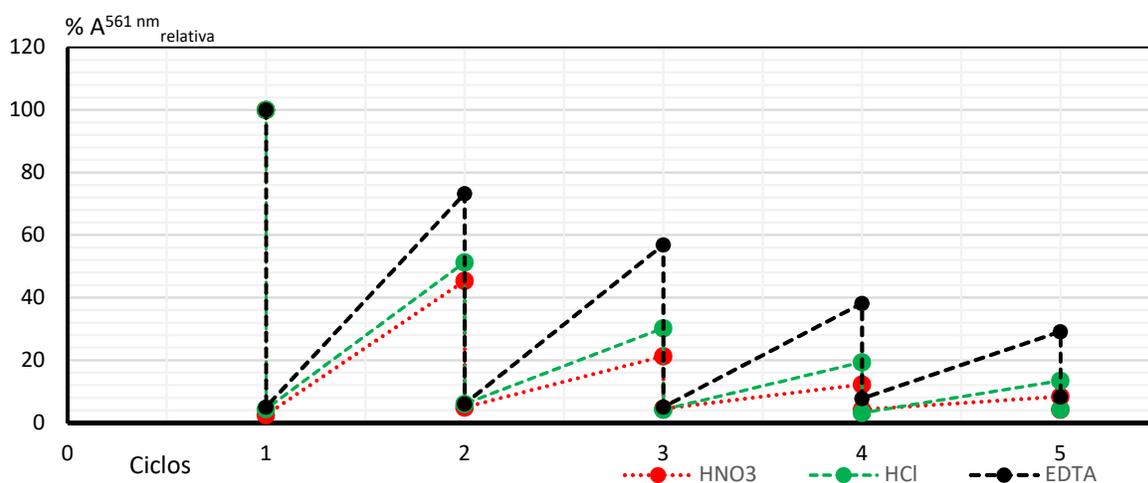


Figura 4.33. Gráfico de la reversibilidad de la señal analítica de la optomembrana para la detección de Cu(II) para tres diferentes regeneradores.

4.8.2 Plomo.

La gráfica de la figura 4.34 muestra los valores del % A_{relativa} para los cinco ciclos de detección (puntos arriba) y regeneración (puntos abajo) con los tres regeneradores químicos para el caso del catión Pb(II) . La señal atribuida al complejo $\text{Pb(II)} - \text{PAN}$ disminuye notablemente a partir del tercer ciclo de acción para el caso del ácido clorhídrico, en los dos regeneradores restantes la señal analítica se va perdiendo a partir del primer ciclo. Observando los puntos de la absorbancia relativa bajos que son los que corresponden al optodo regenerado, se puede apreciar una acumulación del complejo detectado conforme transcurren los ciclos de operación del polímero, esta deficiencia se acentúa más en el caso del EDTA y el ácido clorhídrico que con el ácido nítrico.

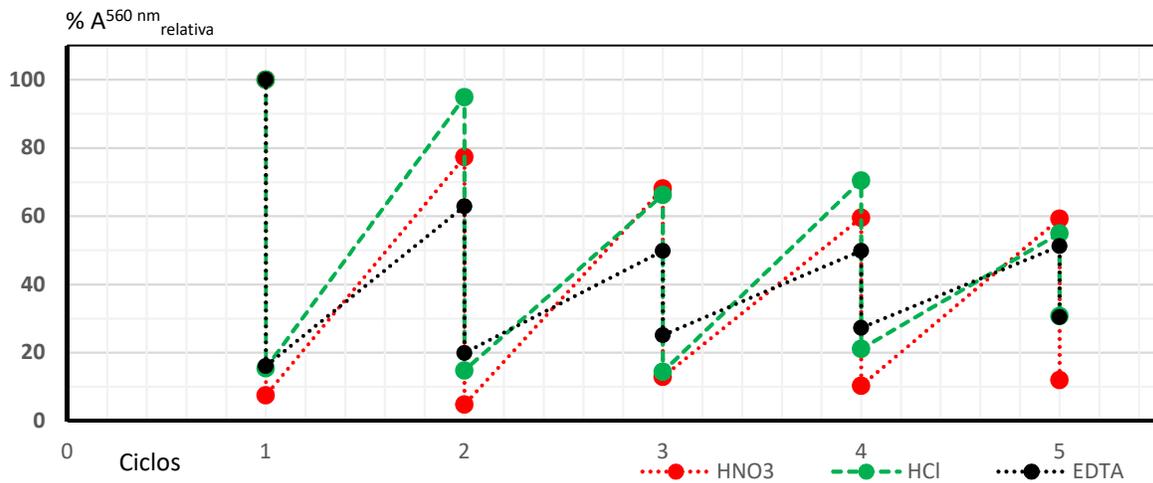


Figura 4.34. Gráfico de la reversibilidad de la señal analítica de la optomembrana para la detección de Pb(II) para tres diferentes regeneradores.

4.8.3 Zinc.

La gráfica de la figura 4.35 muestra los valores del % $A_{relativa}$ para los cinco ciclos de detección (puntos arriba) y regeneración (puntos abajo) con los tres regeneradores químicos para el caso del catión Zn(II). Las mediciones de las absorbancias para los cálculos del % $A_{relativa}$ se llevaron a cabo a 555 nm.

Para el caso de la regeneración de la señal de la optomembrana en la detección de Zn(II), del gráfico que se muestra en la figura 4.35 se puede observar un buen desempeño del ácido nítrico y ácido clorhídrico como regeneradores hasta el quinto ciclo de operación. Sin embargo, la señal analítica no logra recuperarse a partir del tercer ciclo, donde posteriormente se pierde aproximadamente el diez por ciento de la señal analítica respecto a la inicial. Para el caso del EDTA como regenerador es evidente que no es efectivo, puesto que se observa una falta de efectividad para revertir la reacción de complejación en los diferentes ciclos de operación, no se alcanza a restablecer el estado inicial del polímero y se observa un gradual aumento de la presencia del complejo conforme transcurren los ciclos de operación del sensor.

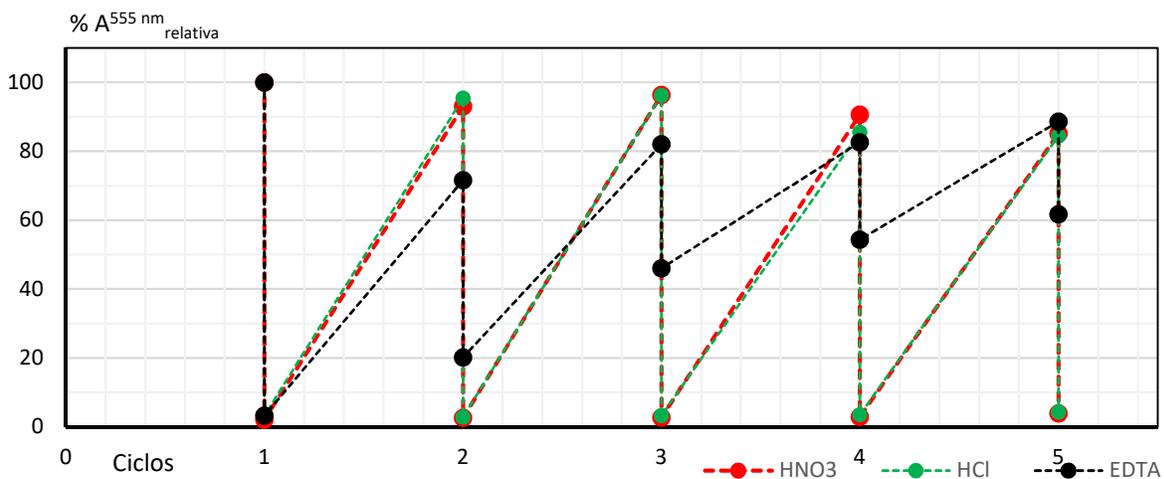


Figura 4.35. Gráfico de la reversibilidad de la señal de analítica de la optomembrana para la detección de Zn(II) para tres regeneradores.

Las constantes condicionales logarítmicas de los complejos de Cu(II), Zn(II) y Pb(II) con EDTA a pH 6 reportadas en la literatura son 14, 11.7 y 13.2 respectivamente. Sin embargo, a pesar de que tener constantes favorables para revertir la formación de los respectivos complejos de los cationes metálicos con el PAN, en ninguno de los cationes metálicos estudiados se obtuvo una buena reversibilidad. Las mejores condiciones para revertir la señal en el sensor polimérico únicamente se presentaron en los regeneradores de tipo ácido y únicamente en la detección de cationes Zn(II).

Tanto la pérdida gradual de la capacidad de detección, pero especialmente la baja capacidad de la regeneración del estado inicial del polímero muestra que la optomembrana de CTA – TEHP – PAN no funciona como un sensor para los cationes metálicos Cu(II) y Pb(II). Para el caso del Zn(II), la funcionalidad de sensor de esta misma película está limitada a tres ciclos de operación. Por lo expuesto anteriormente, en general la película obtenida en este trabajo tiene una funcionalidad más parecida a un probe o sonda.

4.9 Modelo de calibración.

Para llevar a cabo la detección y determinación cuantitativa simultánea de los cationes metálicos Pb(II), Zn(II) y Cu(II), se realizó una calibración indirecta, empleando un diseño de experimentos central compuesto con cinco niveles para cada catión metálico, en un intervalo de concentración que va desde 1×10^{-6} M a 1×10^{-4} M, es decir, de 0.06 ppm a 6.40 ppm para Cu(II), de 0.21 ppm a 20.72 ppm para Pb(II), de 0.06 ppm a 6.54 ppm para Zn(II). Los niveles de concentración que se emplearon en la construcción del modelo de calibración para cada catión metálico se definieron en función de la respuesta lineal que mostró el polímero en la sección 4.6. La matriz de experimentos del diseño anterior tanto en variables codificadas como reales se muestra en la tabla 4.9.

Tabla 4.9. Diseño experimental central compuesto para la calibración indirecta de Zn(II), Pb(II) y Cu(II) en variables codificadas y reales.

Experimento	Cu(II)		Pb(II)		Zn(II)	
	Codificado	C real (ppm)	Codificado	C real (ppm)	Codificado	C real (ppm)
1	-1	0.10	-1	0.33	-1	0.10
2	1	3.81	-1	0.33	1	3.92
3	0	0.64	-1.68	0.21	0	0.65
4	1	3.81	-1	0.33	-1	0.10
5	1	3.81	1	12.43	1	3.92
6	-1	0.10	-1	0.33	1	3.92
7	0	0.64	0	2.07	0	0.65
8	0	0.64	0	2.07	1.68	6.54
9	0	0.64	1.68	20.72	0	0.65
10	-1.68	0.06	0	2.07	0	0.65
11	-1	0.10	1	12.43	1	3.92
12	-1	0.10	1	12.43	-1	0.10
13	1	3.81	1	12.43	-1	0.10
14	0	0.64	0	2.07	-1.68	0.07
15	1.68	6.40	0	2.07	0	0.65

A cada una de las soluciones empleadas en los experimentos de la matriz anterior se les equilibró con una optomembrana polimérica durante un lapso de 60 minutos, empleando un agitador de plato orbital a 1/100 min, un nivel de agitación discreto cuyo objetivo es el de emular el movimiento ondulatorio de algún cuerpo de agua natural superficial quieto como lagunas.

En general, cada una de las películas poliméricas expuestas en los diferentes experimentos mostraron un cambio de color que se presentan en las tablas 4.10, 4.11 y 4.12. Posteriormente se obtuvieron los espectros ultravioleta – visible de 700 a 350 nm para cada una de las películas anteriores, con el objetivo de construir el modelo de calibración y la predicción de un par de muestras modelo.

Tabla 4.10. Respuesta colorimétrica de las optomembranas para los experimentos 1 – 7.

<i>Experimento</i>	<i>ppm Cu</i>	<i>ppmPb</i>	<i>ppmZn</i>	<i>Optomembrana</i>
1	0.10	0.33	0.10	
2	3.81	0.33	3.92	
3	0.64	0.21	0.65	
4	3.81	0.33	0.10	
5	3.81	12.43	3.92	
6	0.10	0.33	3.92	
7	0.64	2.07	0.65	

Tabla 4.11. Respuesta colorimétrica de las optomembranas para los experimentos 8 – 14.

<i>Experimento</i>	<i>ppm Cu</i>	<i>ppmPb</i>	<i>ppmZn</i>	<i>Optomembrana</i>
8	0.64	2.07	6.54	
9	0.64	20.72	0.65	
10	0.06	2.07	0.65	
11	0.10	12.43	3.92	
12	0.10	12.43	0.10	
13	3.81	12.43	0.10	
14	0.64	2.07	0.07	

Tabla 4.12. Respuesta colorimétrica de las optomembranas para el experimento 15.

Experimento	ppmCu	ppmPb	ppmZn	Optomembrana
15	6.40	2.07	0.65	

4.9.1 Análisis de componentes principales, PCA.

PCA es uno de los muchos métodos de análisis multivariable que nos permite explorar patrones ocultos en un gran conjunto de datos. Esta técnica proporciona una relación visual entre muestras y variables y provee una idea de las diferencias o similitudes existentes entre las diferentes muestras causadas por las respuestas obtenidas^{53, 65}.

El análisis por PCA se realizó con los datos brutos de una matriz de variables de 105x352, es decir, de 105 filas que comprenden los diferentes espectros ultravioleta – visible de las siete réplicas (A – G) de los experimentos del diseño experimental central compuesto que se mostró en la tabla 4.9 y 351 columnas que contiene la información del espectro ultravioleta – visible en el intervalo de 350 a 700 nm.

Uno de los objetivos que se tiene en la construcción del sensor polimérico reside en la detección tanto cuantitativa como cualitativa y simultánea de diferentes cationes metálicos, esto último desde un punto de vista óptico, visual, a través de un cambio de color significativo del polímero.

Del gráfico de scores que se presenta en la figura 4.36, se pueden distinguir de forma gruesa tres tipos de grupos. El primer grupo A contempla los experimentos 2, 4, 5, 13 y 15, el segundo grupo B contempla los experimentos 8, 6 y 11, mientras que el último grupo C y más numeroso contempla los experimentos 1, 3, 7, 9, 10, 12 y 14.

Los tres grupos diferentes mostrados por el gráfico de scores del PCA, se pueden relacionar con el cambio de color que presenta la optomembrana polimérica y ésta a su vez con la detección cualitativa del catión metálico presente con mayor influencia en el efecto de la detección del polímero. Específicamente, las optomembranas que se agrupan en el conjunto A, de acuerdo con las imágenes reportadas en las tablas 4.10 – 4.12 presentan un cambio de color de amarillo a morado, en la mayor parte de estos experimentos las soluciones presentan una concentración mayoritaria para Cu(II).

Para las optomembranas agrupadas en B, se presentó un cambio de color de amarillo a rojo, este color inicialmente se asoció a la formación del complejo entre el Zn(II) y el PAN, de la misma manera que el caso anterior, en las disoluciones de estos experimentos el Zn(II) se encuentra en mayor concentración que el Pb(II) y Cu(II).

El resto de los experimentos que forman el grupo C, presentan como característica común un cambio en la coloración de la membrana que va de amarillo a naranja fuerte, de la misma manera que en los casos anteriores, ahora es el Pb(II) el cual se encuentra en mayor concentración en la solución correspondiente de los experimentos de este grupo. Es importante recordar que la formación del complejo entre el catión Pb(II) y el PAN no parece estar muy favorecida, lo que se refleja en un cambio de coloración no tan radical como en los casos anteriores. La tabla 4.13 resume la información visual que se establece como producto de las pautas encontradas en el gráfico de los scores en PCA.

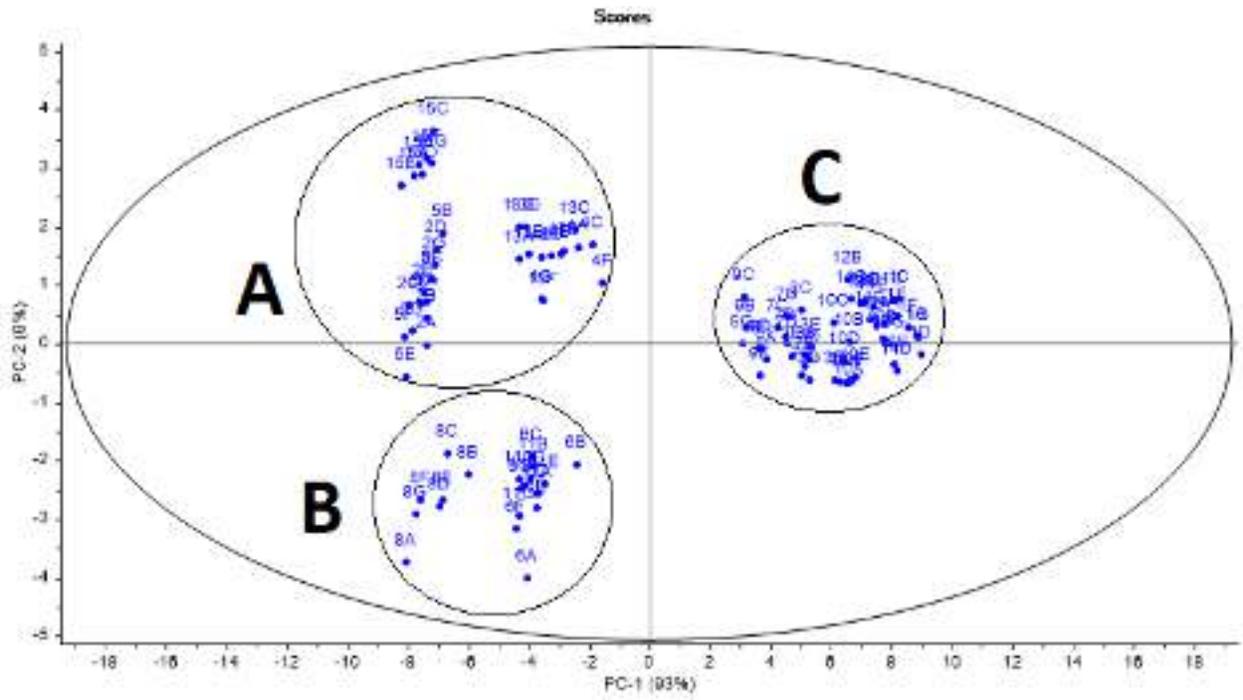


Figura 4.36. Gráfico de scores del análisis de PCA para la matriz espectral de 700 – 350 nm.

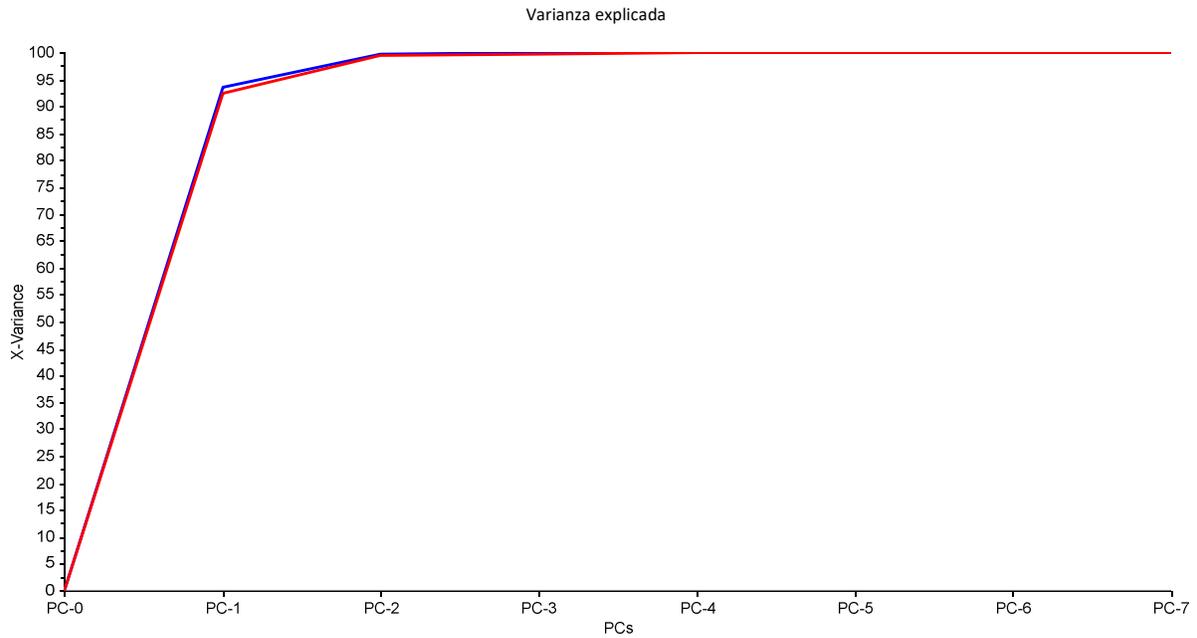


Figura 4.37. Gráfico de la cantidad de variabilidad explicada en función del número de componentes principales del análisis de PCA.

Tabla 4.13. Información visual estructurada por el gráfico de los scores de PCA para la matriz experimental.

Grupo	Experimento	$C_{Cu(II)} - ppm$	$C_{Zn(II)} - ppm$	$C_{Pb(II)} - ppm$	Cambio de color de la optomembrana
A	2	3.81	3.92	0.33	Amarillo – morado
A	4	3.81	0.10	0.33	Amarillo – morado
A	5	3.81	3.92	12.43	Amarillo – morado
A	13	3.81	0.10	12.43	Amarillo – morado
A	15	6.36	0.65	2.07	Amarillo – morado
B	6	0.10	3.92	0.33	Amarillo – rojo
B	8	0.64	6.54	2.07	Amarillo – rojo
B	11	0.10	3.92	12.43	Amarillo – rojo
C	1	0.10	0.10	0.33	Amarillo – naranja fuerte
C	3	0.64	0.65	0.21	Amarillo – naranja fuerte
C	7	0.64	0.65	2.07	Amarillo – naranja fuerte
C	9	0.64	0.65	20.72	Amarillo – naranja fuerte
C	10	0.06	0.65	2.07	Amarillo – naranja fuerte
C	12	0.10	0.10	12.43	Amarillo – naranja fuerte
C	14	0.64	0.07	2.07	Amarillo – naranja fuerte

En la figura 4.37 se tiene el gráfico donde se contrasta el número de componentes principales que pueden explicar la varianza sobre la matriz predictora. En este gráfico podemos ver que prácticamente el 99 por ciento de la variabilidad o de la información que nos puede proporcionar la matriz está asociada únicamente a dos componentes principales, donde uno de ellos PC1 contiene el 94 % de esta variabilidad y el PC2 solo el 6 %, físicamente la variabilidad contenida en el PC1 se puede asociar a los cationes metálicos Zn(II) y Cu(II) que al parecer son los que muestran una mayor influencia en la respuesta visual de la membrana.

Retomando la asociación de los experimentos que conforman el grupo A, se puede estimar una división entre los componentes de este grupo, donde los pares de los experimentos 2 y 5 están más asociados entre ellos que con 4, 13 y 15 por presentar la misma concentración de los dos cationes más influyentes, Cu(II) y Zn(II). Lo mismo sucede con el par de experimentos 4, 13 respecto al resto de los experimentos que conforman el grupo A. Mientras que la variabilidad entre estos dos pares de experimentos se asocia a la cantidad de ppm presentes de Zn(II) y quizá en menor grado a la masa presente de Pb(II).

Para el grupo B, sucede un caso similar a lo expuesto en el párrafo anterior, los experimentos 6 y 11 están más asociados entre ellos que con 8, esta variación responde a que las disoluciones de los experimentos 6 y 11 presentan la misma cantidad de ppm de Zn(II). Si se quiere hacer este tipo de relaciones entre los experimentos para el grupo C con la cantidad de masa de plomo presente, no será factible, lo que da un aviso previo negativo para la calibración de este catión metálico.

La información acerca de la correlación entre la variabilidad y el número de PC asociados a esta se puede corroborar en las etiquetas del gráfico de los scores presente en la figura 4.36. De hecho, la variabilidad total se desglosa de mejor manera, asociando el 93% de la información a uno de los componentes principales, PC – 1, y únicamente 6 por ciento al otro componente principal, PC – 2. Si fijamos la atención sobre el eje del PC – 1, podemos reinterpretar la información en base a dos diferentes respuestas para la optomembrana, donde los grupos A y B muestran una respuesta diferente respecto a C, o dicho de otro modo la optomembrana responde de manera satisfactoria a las muestras que contienen Zn(II) y Cu(II) y de un modo completamente distinto a las que contienen Pb(II), esto debido a la química de formación de los diferentes complejos que gobierna el proceso de detección.

4.9.2 Regresión por mínimos cuadrados parciales (PLSR) para Cu(II).

La construcción y análisis de los diferentes modelos de calibración se realizaron con una matriz de variables descriptoras o predictoras de 15x352, es decir, de 15 filas que comprenden los diferentes espectros ultravioleta – visible promedios (n = 7 réplicas) de los diferentes experimentos del diseño experimental central compuesto que se mostró en la tabla 4.9 y 351 columnas que contiene la información del espectro ultravioleta – visible en el intervalo de 350 a 700 nm.

La matriz de la variable respuesta o dependiente contempla una matriz de 15x1, es decir, quince filas que contemplan la cantidad de experimentos del diseño central compuesto y una columna que contiene la información de las diferentes concentraciones en ppm del catión metálico estudiado.

La regresión por mínimos cuadrados parciales para Cu(II) se efectuó sobre todo el espectro obtenido, de 700 – 350 nm y contemplando los quince experimentos del diseño central compuesto. A este conjunto de espectros se les dio un pre – tratamiento matemático cuyo objetivo es el de extraer la información más útil para llevar obtener mejores resultados en la predicción de muestras. En estricto orden, a continuación, se presentan los tratamientos matemáticos empleados que dieron mejor respuesta:

- Corrección por línea base.
- Estimación de la desviación estándar de los espectros.
- Normalización por cuantiles.

A continuación, en la figura 4.38 se muestra la gráfica de los coeficientes de regresión, en la figura 4.39 el gráfico de la varianza respecto a los componentes principales y en la figura 4.40 el gráfico de los valores predichos contra los de referencia.

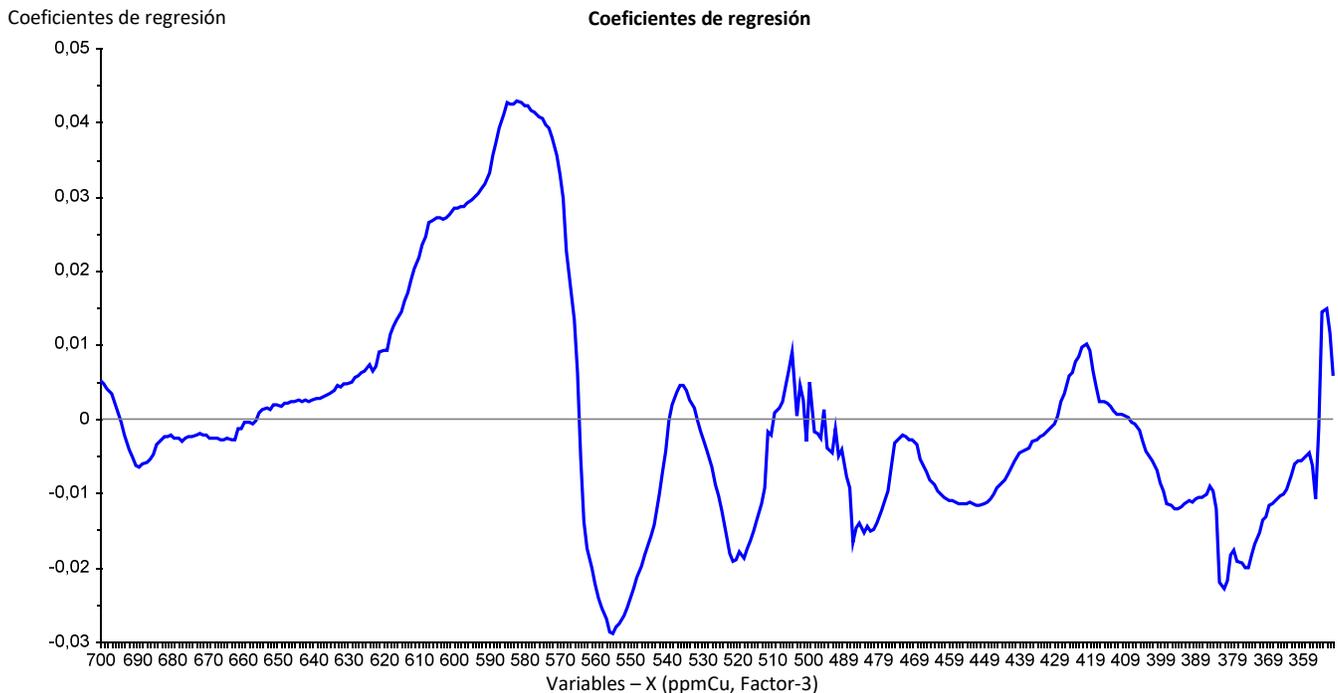


Figura 4.38. Gráfico de los coeficientes de regresión para Cu(II) por PLS.

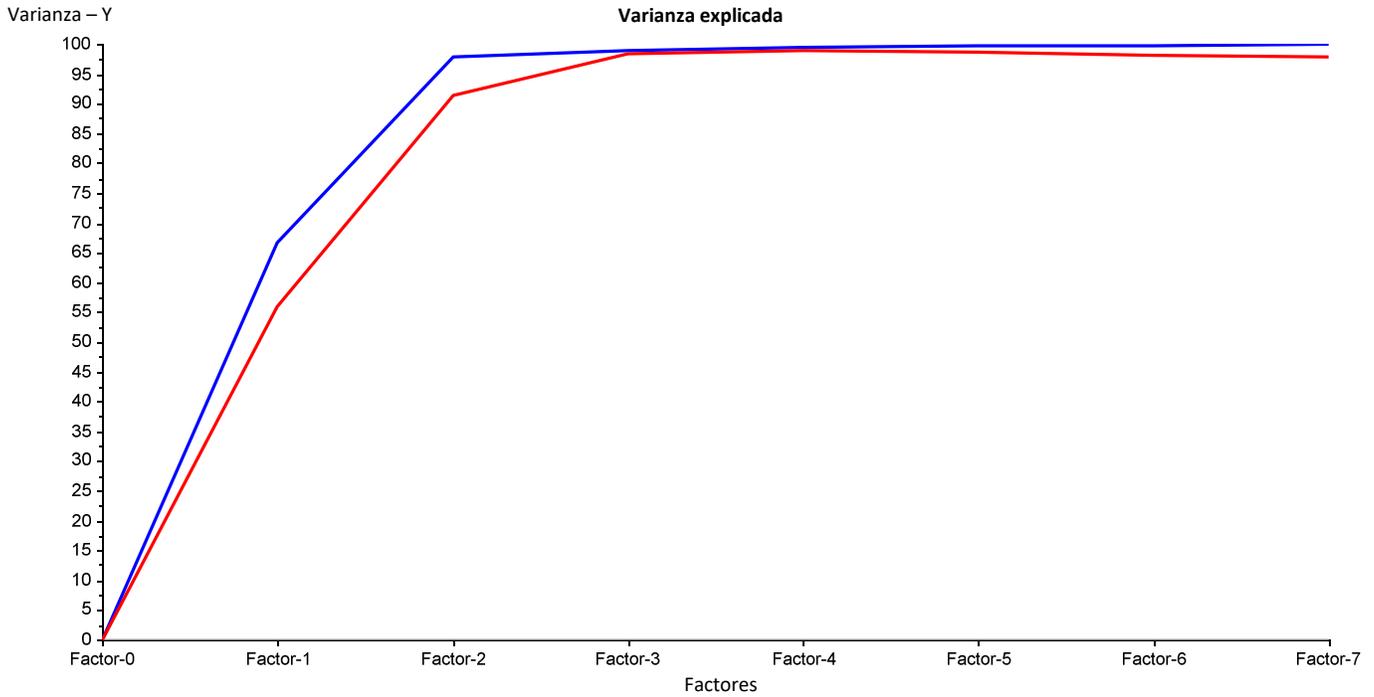


Figura 4.39. Gráfico de la variabilidad explicada en función del número de factores para la calibración de Cu(II) por PLSR.

Valores predichos Y (ppmCu, Factor – 3)

Valores predichos contra valores de referencia.

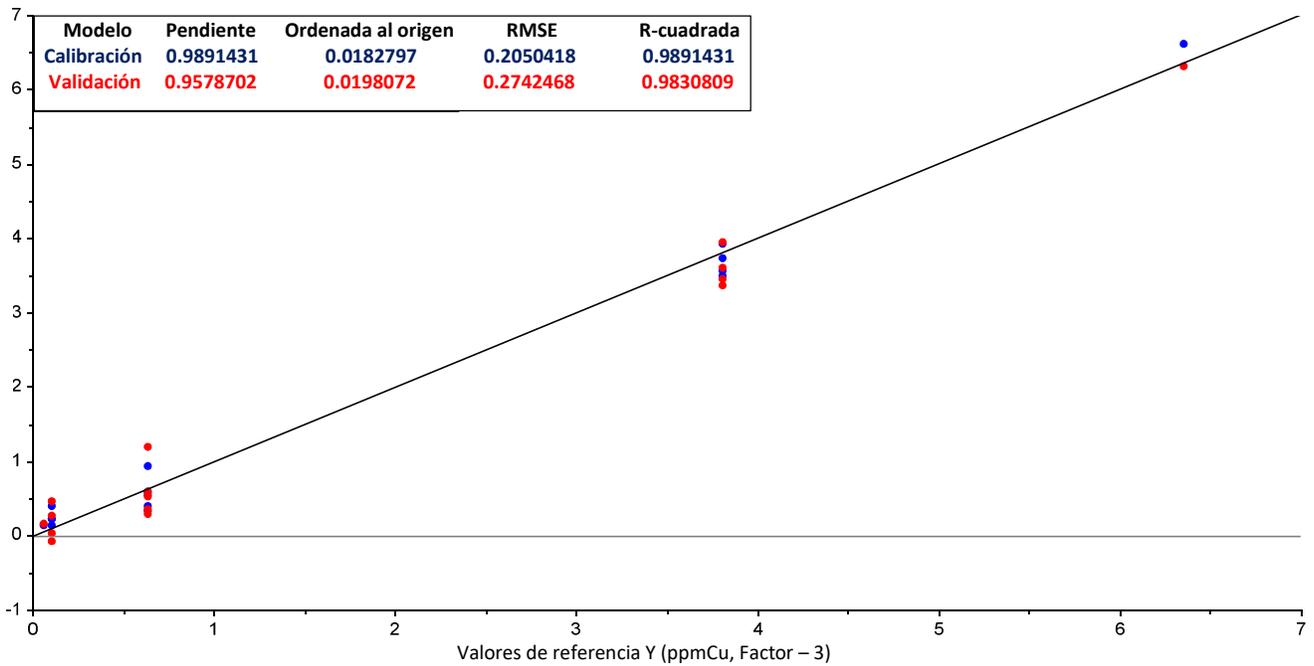


Figura 4.40. Gráfico de los valores predichos frente a los de referencia para Cu(II) por PLSR.

Los gráficos de los coeficientes de regresión frente a la longitud de onda muestran cómo se ponderan o cómo influyen o pesan las variables en la predicción de la variable respuesta. Los coeficientes de regresión son una característica de todos los métodos de regresión y pueden proporcionar información interpretativa sobre la calidad de un modelo.

Según la literatura, los coeficientes de regresión en espectroscopia deben tener "características espectrales" y no mostrar características de ruido. Si comparamos el gráfico que se presenta en la figura 4.38 y el espectro ultravioleta – visible para el complejo de CuPAN⁺ que se presenta en la figura 4.5, podemos observar que la banda positiva de los coeficientes de regresión que va de 560 a 660 nm se corresponde con una fracción importante de la banda que se asocia al complejo de cobre(II). Esta correlación entre gráficos sugiere que un análisis más específico sobre este intervalo de longitudes de onda proporcionará una mejor respuesta que el análisis de todo el espectro de longitudes de onda. Sin embargo, para este caso particular esto no fue tan favorable, por lo que se decidió trabajar con el espectro completo.

La figura 4.39 muestra el gráfico que contempla la variación explicada versus el número de por componentes principales, la información que de aquí se deriva radica en que la variación del modelo de calibración se explica en su totalidad con tres factores. Cualitativamente, la línea roja ilustra un grado aceptable de concordancia que presenta la validación cruzada respecto a lo presentado por el modelo de calibración.

La figura 4.40 muestra el gráfico de los valores predichos por el modelo versus los valores de referencia, este gráfico se puede considerar un gráfico de calibración, como los que tradicionalmente se presentan en regresión univariable, donde se debería mostrar una relación lineal entre los valores predichos y los de referencia, idealmente con pendiente y correlación cercana a 1.

Como se mencionó anteriormente, el gráfico de valores predichos contra los de referencia es una buena opción para checar el grado de ajuste que presenta el modelo de regresión. La gráfica muestra al menos un muy buen ajuste ente los datos, así como también una validación (línea en color rojo) bastante aceptable a lo que se está buscando, por lo tanto, es posible tener confianza en la capacidad del método para hacer predicciones con muestras posteriores. Además, se obtienen valores para RMSE de 0.2050 para la calibración y 0.2748 para la validación, lo cual nos señala una variabilidad baja, mientras que el valor de la pendiente y el parámetro de ajuste de linealidad R de 0.98 para la calibración y 0.95 para la validación son muy cercanos a 1, lo que garantiza una buena correlación lineal entre las variables predictoras y la respuesta.

4.9.3 Regresión por mínimos cuadrados parciales (PLSR) para Zn(II).

Inicialmente, la regresión por mínimos cuadrados parciales para Zn(II) se efectuó sobre todo el intervalo de longitudes de onda del espectro ultravioleta - visible, de 700 – 350 nm y contemplando los quince experimentos del diseño central compuesto. En la figura 4.41 se presenta el gráfico de los coeficientes de regresión efectuada en el espectro completo de longitudes de onda, aquí es importante resaltar los coeficientes de regresión que van de 350 nm a 567 nm, los cuales en principio tiene un peso importante en el modelo de calibración. Si comparamos la figura 4.41 con el espectro ultravioleta – visible del complejo de zinc(II) presente en la figura 4.6, podemos ver que nuevamente que el intervalo de 350 nm – 567 nm contempla buena parte del espectro en el cual se presentan las bandas asociadas a la presencia de los complejos de zinc(II) con PAN.

Contemplando lo anterior, la regresión por mínimos cuadrados parciales para Zn(II) se llevó a cabo en el intervalo de 567 – 350 nm, con un pre – tratamiento matemático del conjunto de espectros que consistió en estricto orden de las siguientes operaciones que dieron una mejor respuesta. Las etapas de pre – tratamiento matemático de las matrices fueron los siguientes.

- Corrección por línea base.
- Primera derivada.

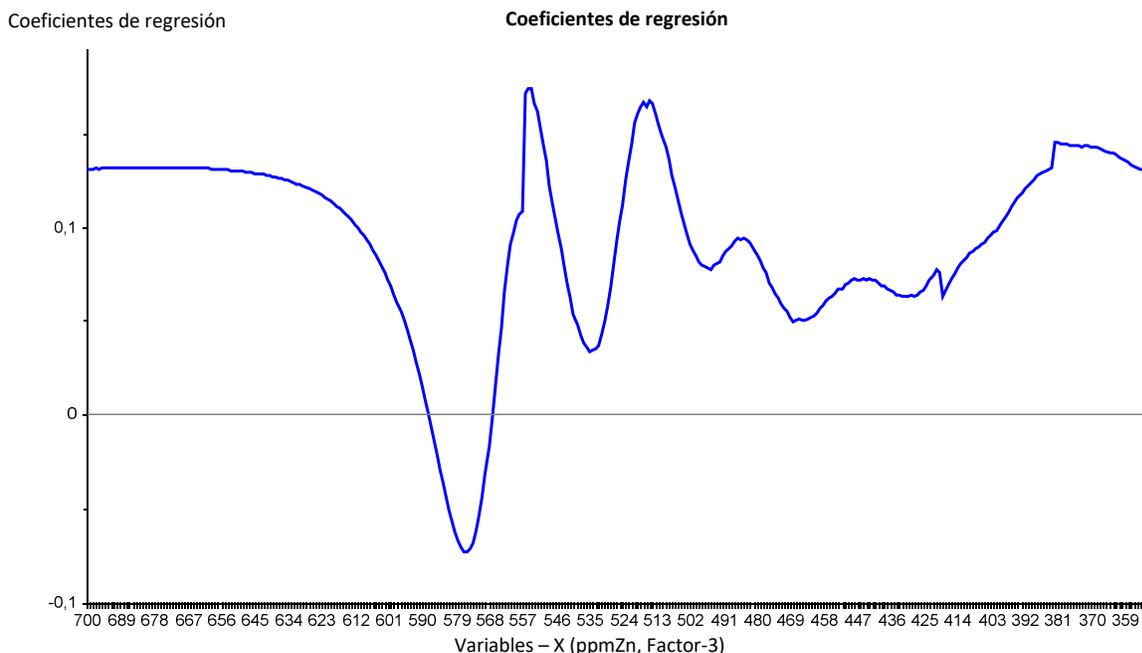


Figura 4.41. Gráfico de los coeficientes de regresión para el espectro completo de Zn(II) por PLSR.

En las figuras 4.42, 4.43 y 4.44 se presentan los gráficos de los coeficientes de regresión versus las variables predictoras, la varianza explicada versus el número de factores del modelo de calibración y el gráfico de los valores predichos contra los valores de referencia para el modelo de calibración de Zn(II) en el intervalo de 350 a 567 nm.

Observando la figura 4.42 donde se muestra el gráfico de los coeficientes de regresión para el modelo de calibración de zinc(II) acotado a un intervalo de 350 a 567 nm, resalta claramente un sector muy estrecho de los coeficientes de regresión asociado a ocho longitudes onda que van de 552 a 559 nm. Nuevamente, si comparamos la información que proporciona el gráfico de los coeficientes de regresión con el espectro ultravioleta – visible de complejo de Zn(II), el intervalo de longitud de onda que va de 552 a 559 nm se corresponde a la banda asociada al complejo ZnPAN₂ presente en la placa polimérica

De acuerdo con la figura 4.43, es posible establecer que la varianza del modelo de calibración se puede explicar arriba del 95 por ciento con tres factores. Sin embargo, a diferencia del modelo de calibración anterior, la estimación de la validación cruzada (línea roja), no es tan buena, por lo que se espera un mayor grado de variabilidad en el modelo. Sobre todo, es a partir del factor tres que la validación cruzada y el modelo se distancian más, por lo que se entiende el modelo a partir de los tres factores pierde validez.

El gráfico de valores predichos contra los de la referencia que se muestra en la figura 4.44 presenta un ajuste lineal aceptable en el modelo de calibración ($r^2 = 0.96$), sin embargo, la línea en color rojo que corresponde a la validación cruzada dista más de la linealidad obtenida para el modelo de calibración ($r^2 = 0.90$). Los del RMSE, 0.42 para el modelo de calibración indican una variabilidad baja para el modelo de calibración, no de la misma manera para la validación cruzada (RMSE = 0.67). El valor de la pendiente y el parámetro de ajuste de linealidad R son cercanos a 1, lo que garantiza una correlación lineal aceptable entre las matrices Y y X que puede proporcionar predicciones relativamente confiables.

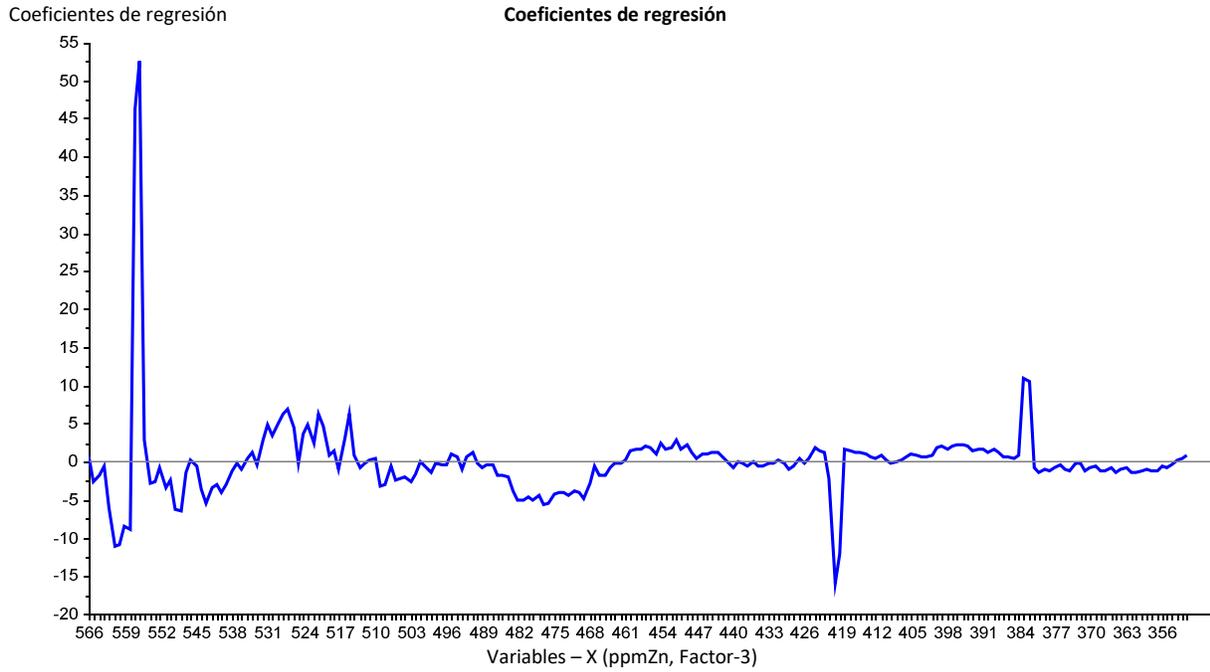


Figura 4.42. Gráfico de los coeficientes de regresión para el espectro de Zn(II) de 566 – 350 nm por PLSR.

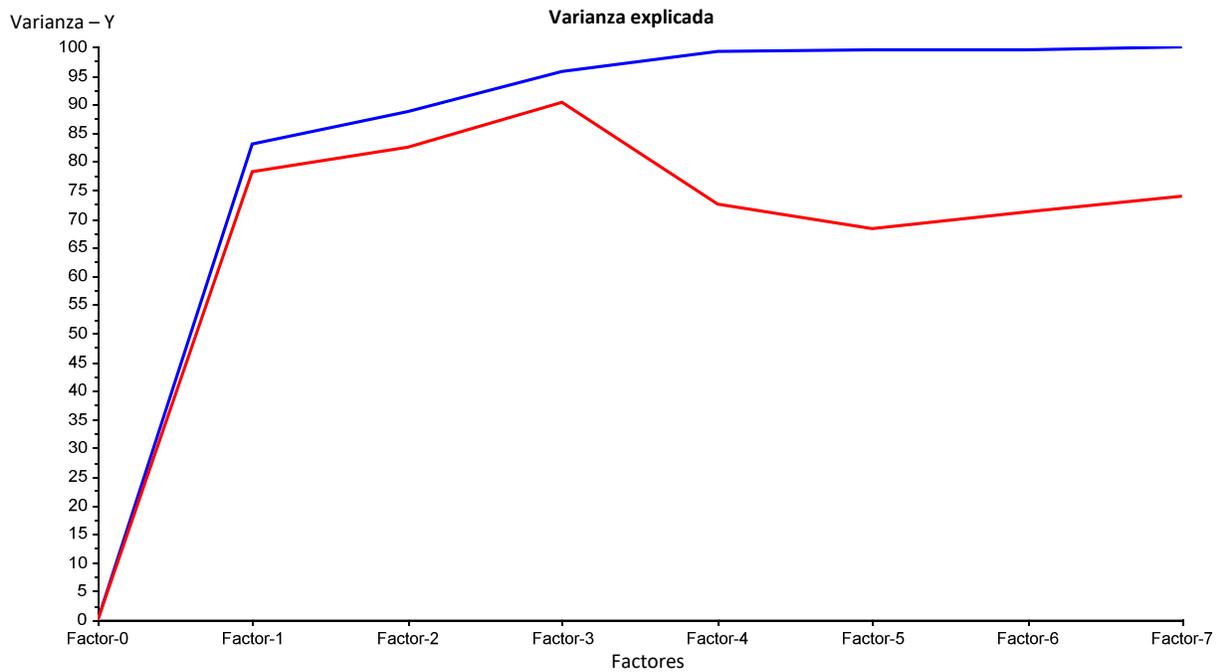


Figura 4.43. Gráfico de la variabilidad explicada frente al número de factores para la calibración de Zn(II) por PLSR.

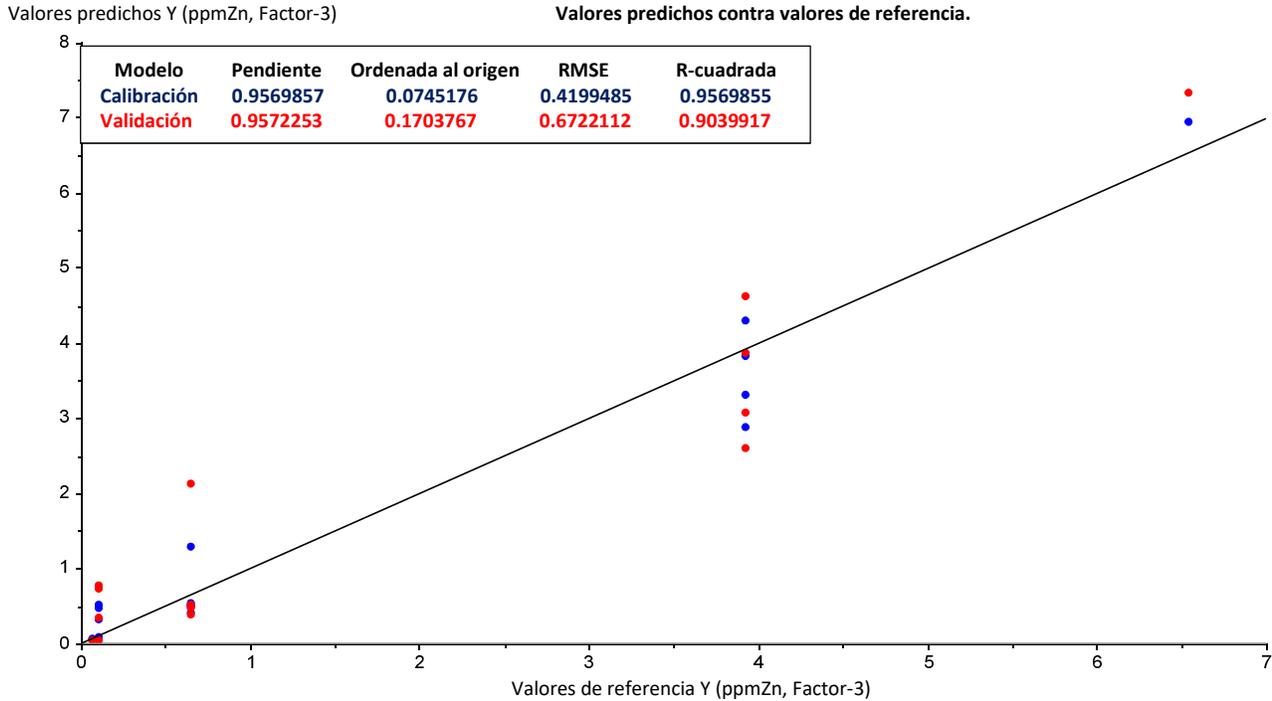


Figura 4.44. Gráfico de los valores predichos frente a los de referencia para la calibración de Zn(II) por PLSR.

4.9.4 Regresión por mínimos cuadrados parciales (PLSR) para Pb(II).

La regresión por mínimos cuadrados parciales para Pb(II) se efectuó sobre todo el intervalo de longitudes de onda del espectro ultravioleta – visible, de 700 – 350 nm y contemplando los quince experimentos del diseño central compuesto. A este conjunto de espectros se les dio un pre – tratamiento matemático con el objetivo de extraer la información más útil para el modelo de calibración. Se presentan en estricto orden los tratamientos matemáticos empleados que en conjunto dieron la mejor respuesta:

- Corrección de la línea base.
- Cálculo de la desviación estándar de los espectros.
- Primera derivada.
- Normalización de áreas.

En las figuras 4.45, 4.46 y 4.47 se muestran el gráfico de los coeficientes de regresión versus las variables predictoras, el gráfico de la varianza explicada respecto a los factores y el gráfico de los valores predichos contra los de referencia respectivamente.

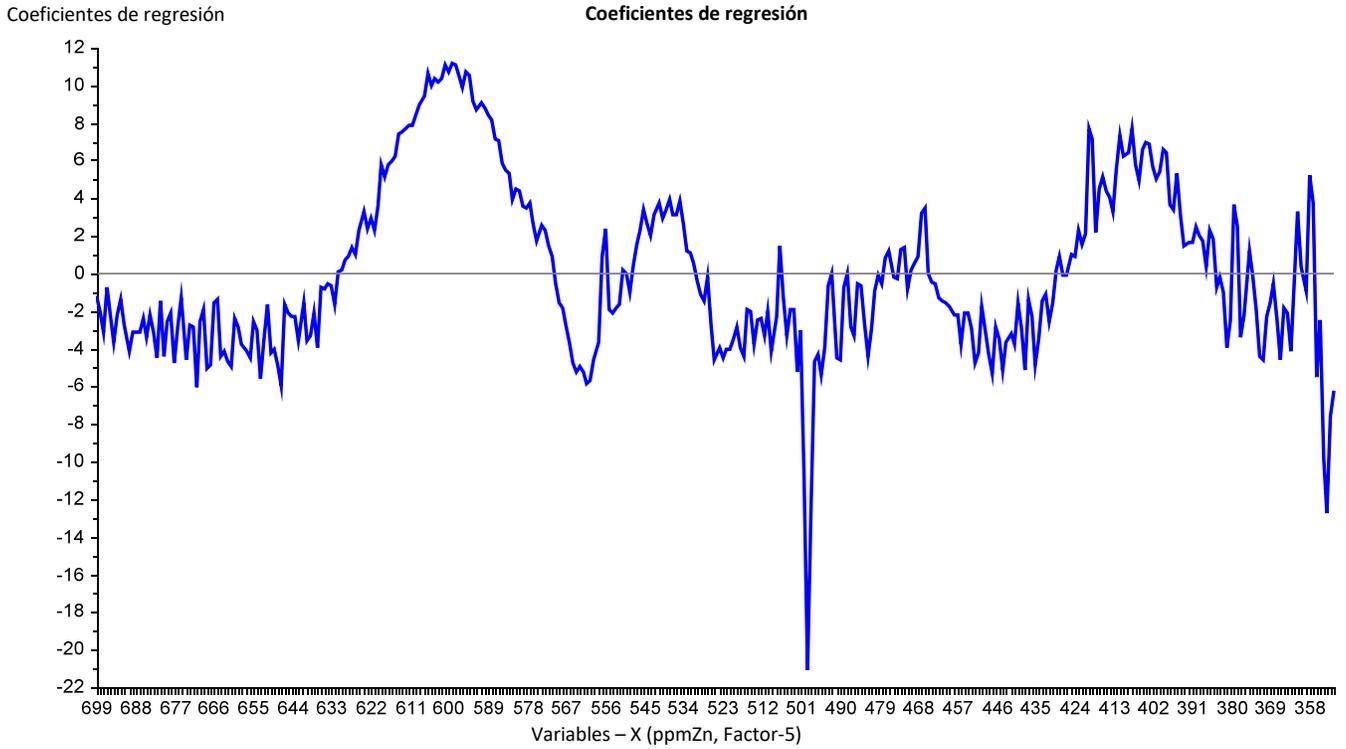


Figura 4.45. Gráfico de los coeficientes de regresión para la calibración de Pb(II) por PLSR.

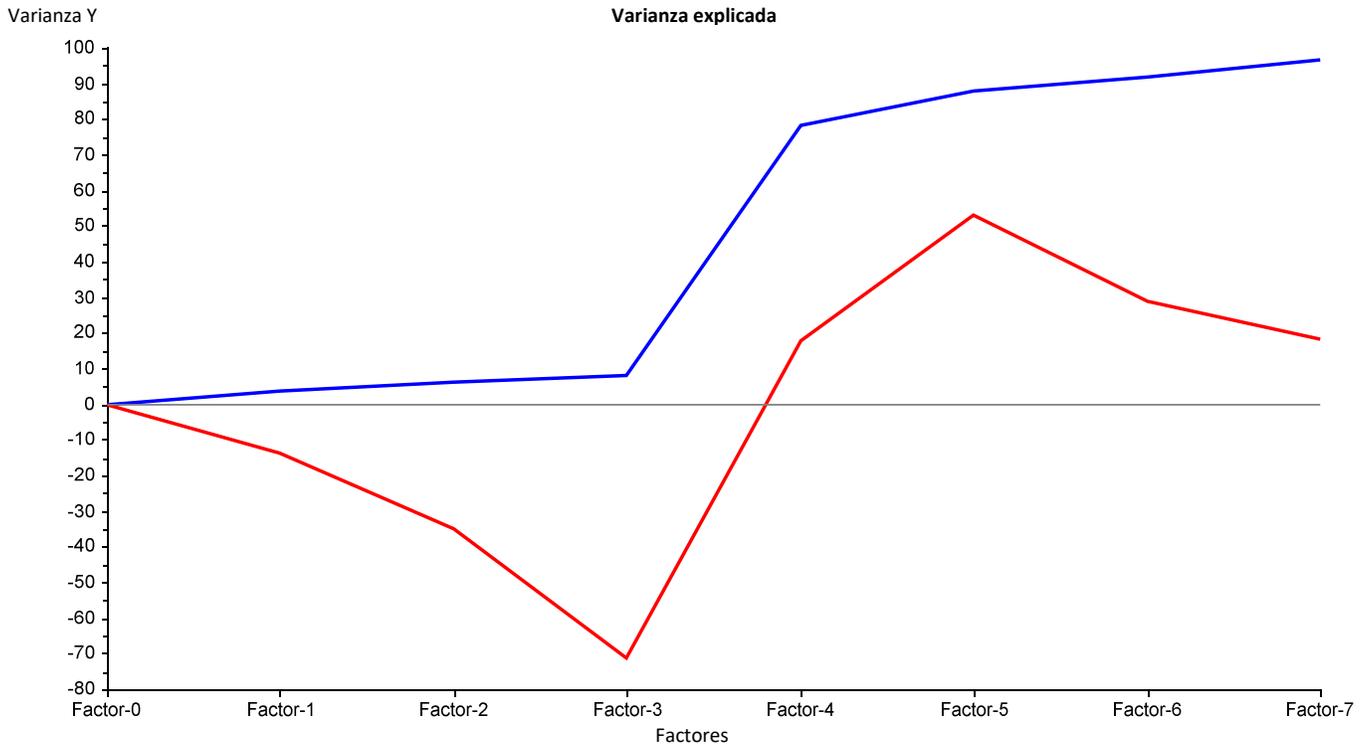


Figura 4.46. Gráfica de la variabilidad explicada frente al número de factores para la calibración de Pb(II) por PLSR.

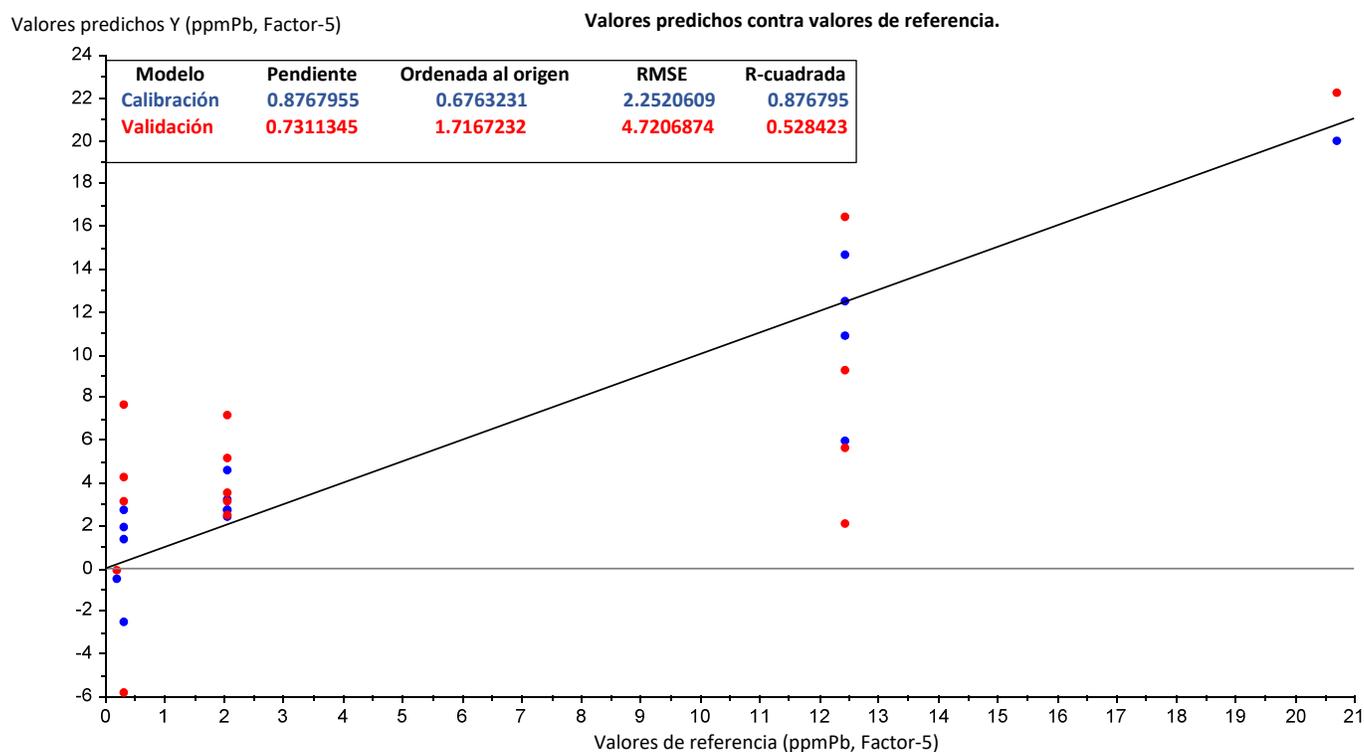


Figura 4.47. Gráfico de los valores predichos frente a los de referencia para la calibración de Pb(II) por PLSR.

Según el gráfico de los coeficientes de regresión mostrado en la figura 4.45 para el modelo de calibración del catión plomo, los coeficientes de regresión que podrían tener más influencia en la construcción de un modelo de calibración se localizan en un intervalo de longitudes de onda que va de 567 a 633 nm, intervalo que comprende una parte de la banda que se le asignó a la presencia del complejo de plomo(II) con el PAN en el espectro ultravioleta – visible en la figura 4.4. Tomando este segmento de longitudes de onda de la misma manera en que se hizo en el caso del zinc(II), los resultados no fueron mejores para el modelo de calibración.

La figura 4.46 nos dice que la variabilidad del modelo de calibración de plomo se puede explicar por arriba del 90 por ciento con seis factores, sin embargo, solo basta ver la línea que representa la validación cruzada del modelo para ver que esto es una falacia, dicha línea dista mucho de los valores obtenidos para el modelo. Es muy probable que este modelo sea no válido y la predicción de muestras sea totalmente errónea.

La gráfica para los valores predichos contra los de referencia presente en la figura 4.47 no presenta el carácter lineal que se ha observado en los casos del Cu(II) y Zn(II), se obtiene un valor de $r^2 = 0.87$ para el modelo y uno de $r^2 = 0.53$ para la validación cruzada. Además, es muy visible observar una mayor variabilidad en el ajuste de los valores predichos con los de referencia, con valores de RMSE de 2.25 para el modelo de calibración y 4.72 para la validación, en los diferentes niveles de concentración del diseño propuesto para la calibración. Por tanto, el modelo de calibración para plomo no es viable y los resultados que puedan obtenerse de este no se consideran válidos.

4.10 Evaluación de la predicción de muestras.

Para evaluar el modelo de calibración construido anteriormente y conocer el potencial que tiene la optomembrana en la determinación cuantitativa de cationes metálicos en solución, se utilizaron dos muestras adicionadas con la misma concentración de cada uno de los metales estudiados para dos matrices diferentes, agua destilada y agua de un estanque artificial. La concentración del catión metálico que presenta cada una de las muestras determinado por espectroscopia de absorción atómica se muestra en la tabla 4.14. Las condiciones experimentales que se utilizaron para llevar a cabo las mediciones en la predicción de las muestras A, B, C y D fueron las mismas que las que se implementaron en la construcción del modelo de calibración.

Tabla 4.14. Concentraciones medidas por AAS para Cu(II), Pb(II) y Zn(II) para las muestras A – D.

Muestra	Matriz	Cu(II) ppm	Pb(II) ppm	Zn(II) ppm
A	Agua destilada	2.4	7.3	2.6
B	Agua destilada	5.3	15.6	5.8
C	Estanque artificial	2.1	5.3	2.4
D	Estanque artificial	4.2	7.4	5.3

4.10.1 Características de la muestra de agua del estanque.

Para el agua tomada como muestra del estanque artificial se realizó una estimación de algunos de los parámetros fisicoquímicos vitales en la existencia de vida acuática, como son la concentración de nitratos, nitritos, amoníaco disuelto, dureza y pH. Los parámetros fisicoquímicos y la descripción física de la muestra anterior se reportan a continuación.



Figura 4.48. Muestra del agua de estanque.

Muestra La muestra de agua es de color café claro, translúcida, sin olor. Se muestra una imagen en la figura 4.46

Tabla 4.15. Parámetros fisicoquímicos estimados para la muestra de estanque.

Parámetro fisicoquímico	Estimación	Límite recomendado
$C_{NO_3^-}$	20 mg L ⁻¹	≤ 50 mg L ⁻¹
$C_{NO_2^-}$	0.1 mg L ⁻¹	≤ 0.3 mg L ⁻¹
C_{NH_3}	0.6 mg L ⁻¹	≤ 1.2 mg L ⁻¹
Dureza	9 °dKH	3.5 – 5.0 °dKH
pH	8.0	5.5 – 7.5

En general, excepto los niveles de dureza, los parámetros físicos estimados de nitratos, nitritos y amoníaco disuelto muestran niveles satisfactorios que se encuentran por debajo de los límites que podrían poner en riesgo la vida acuática del estanque. Los niveles de dureza estimados en la muestra rebasan significativamente los límites sugeridos, este nivel corresponde a aguas duras, cuando se sugieren agua moderadamente o levemente dura.

4.10.2 Resultados de la predicción de concentraciones de las muestras analizadas.

Se determinó la concentración de cuatro muestras, A, B, C, D, con dos diferentes matrices mencionadas anteriormente, utilizando una optomembrana polimérica de CTA – TEHP – PAN y el modelo de calibración propuesto en la sección anterior para tres cationes metálicos Pb(II), Cu(II) y Zn(II) por quintuplicado. Los porcentajes de recuperación, %R, de las concentraciones determinadas por el sensor polimérico se realizaron respecto a las concentraciones validadas por espectroscopia de absorción atómica. Los resultados se muestran en la tabla 4.16.

Tabla 4.16. Concentraciones determinadas por el modelo de calibración construido con la información obtenida de las optomembranas y porcentajes de recuperación referidos a la cuantificación por AAS.

Muestra	ppm Cu(II)	ppm Pb(II)	ppm Zn(II)	% R Cu(II)	% R Pb(II)	% R Zn(II)
A – 1	2.23	5.40	2.02	93	74	78
A – 2	2.24	5.59	2.04	93	77	78
A – 3	2.20	5.77	2.60	92	79	100
A – 4	2.18	4.98	2.37	91	68	91
A – 5	2.20	6.56	2.84	92	90	109
<i>A promedio</i>	2.21 ± 0.02	5.66 ± 0.52	2.37 ± 0.32	92 ± 1	77 ± 7	91 ± 12
B – 1	2.87	15.37	2.30	54	99	40
B – 2	2.91	16.00	2.38	55	103	41
B – 3	2.72	14.19	2.89	51	91	50
B – 4	2.99	16.84	2.12	56	108	37
B – 5	2.96	16.05	2.02	56	103	35
<i>B promedio</i>	2.89 ± 0.09	15.69 ± 0.88	2.34 ± 0.30	55 ± 2	101 ± 6	40 ± 5
C – 1	2.06	3.88	3.08	98	73	128
C – 2	2.00	1.77	2.52	95	34	105
C – 3	2.13	1.85	2.18	101	35	91
C – 4	1.95	0.40	2.31	93	8	96
C – 5	2.10	1.66	2.22	100	31	93
<i>C promedio</i>	2.05 ± 0.07	1.91 ± 1.25	2.46 ± 0.37	98 ± 3	36 ± 24	103 ± 15
D – 1	2.33	9.84	4.48	56	133	85
D – 2	2.55	11.78	3.82	61	159	72
D – 3	2.43	11.49	5.21	58	155	98
D – 4	2.48	11.82	4.56	59	160	86
D – 5	2.37	10.66	5.56	56	144	105
<i>D promedio</i>	2.43 ± 0.08	11.12 ± 0.85	4.73 ± 0.68	58 ± 2	150 ± 12	89 ± 13

Para los cationes metálicos Zn(II) y Cu(II) en las muestras A y C, que son las que contemplan una menor concentración de cada uno de los cationes metálicos, independientemente de la matriz, se obtuvieron simultáneamente porcentajes de recuperación aceptables considerando el efecto de lixiviación del complejo CuPAN⁺ que presenta la membrana, por el contrario, la predicción de las concentraciones para las muestras B y D para estos mismos metales utilizando el

modelo de calibración respectivo fue deplorable. Este resultado se puede justificar contemplando la gráfica que aparece en la figura 4.28, en donde se puede observar que la membrana responde linealmente en un intervalo de concentración que va de 1×10^{-5} a 1×10^{-4} M (0.6 – 6.5 ppm) para cualquiera de los dos cationes zinc o cobre y por arriba de las 6.5 ppm se observa una saturación de la optomembrana en ambos casos. Esta respuesta del polímero se realizó por separado para cada catión, por lo que al momento de realizar la predicción multicatiónica para las muestras a niveles de concentración mayores (muestras B y D), la optomembrana se sobresatura, impidiendo la obtención de resultados fiables para el modelo de calibración y este a su vez naturalmente falla al momento de la predicción de la concentración de muestras.

La variabilidad de los diferentes resultados de la predicción de muestras utilizando el modelo de calibración quimiométrico propuesto para Cu(II) es baja, independientemente del conjunto de muestras que se trate. Para el modelo de calibración propuesto para Zn(II), como se mencionó anteriormente, se obtienen porcentajes de recuperación aceptables, arriba del 90 por ciento, sin embargo, la variabilidad de estos resultados es mayor, si se le compara con las predicciones de Cu(II), lo cual es un reflejo práctico de la misma variabilidad que se observó en los valores para RMSE de los gráficos que se muestran en las figuras 4.40 y 4.44.

En el caso de la predicción de concentraciones de Pb(II), no se alcanzaron porcentajes de recuperación aceptables, el modelo de calibración de la optomembrana con este metal no se consideró válido, y los resultados de la tabla 4.16 lo confirman.

Es importante mencionar que, en el caso de las muestras de agua del estanque, durante el proceso de contacto con la película polimérica se apreció la formación de un precipitado de color café claro en la disolución, siendo este en mayor cantidad en la muestra D que en la muestra C. Se desconoce la naturaleza química de este sólido, pero no se descarta como opción la precipitación o la coprecipitación de alguno o algunos de los cationes metálicos en este sólido. En la figura 4.49, se muestra una imagen de lo comentado anteriormente.



Figura 4.49. Muestras C (matraz izquierdo) y D (matraz derecho) con el precipitado formado durante el proceso de detección con los cationes metálicos.

4.11 Evaluación de la selectividad de la optomembrana.

Una cifra de mérito es un parámetro numérico utilizado para caracterizar el desempeño de un método analítico o un dispositivo respecto a otros. Las cifras de mérito se pueden definir en calibración multivariable a través del concepto de señal neta del analito, NAS (NAS, del inglés Net Analyte Signal)^{66, 67}.

La señal neta del analito, NAS, surge de la necesidad de contemplar las contribuciones de otros componentes de la muestra en el espectro obtenido para la predicción. De aquí que, el espectro se puede descomponer en dos secciones ortogonales, una de ellas asociada únicamente al analito de interés (NAS) y la sección restante a la contribución de los interferentes. El uso de este concepto permite representar un modelo de calibración multivariable en un gráfico pseudo – univariable. Este parámetro se evalúa como

$$NAS_i = (x_i \times b) \times (b^T \times b)^{-1} \times b^T \dots (53)$$

donde x_i es el espectro de la muestra con el pretratamiento matemático y b es el vector columna de los coeficientes de regresión por PLS⁶⁶. De acuerdo con la IUPAC, la selectividad es el grado para el cual un método puede ser utilizado para determinar un analito particular en mezclas o matrices con interferentes u otros constituyentes de comportamiento muy similar.

La selectividad se puede evaluar a través de la señal analítica neta, a través de la ecuación (54), donde $\|S_k\|$ representa la norma de los coeficientes de sensibilidad para el espectro que contiene el analito k por concentración unitaria y $\|S_k^*\|$ la norma correspondiente a la señal analítica neta. Para calibración univariable, sel debería ser igual a 1, lo que representaría al 100 por ciento de la selectividad, dada la ausencia de interferentes⁶⁷. La selectividad del modelo de calibración de la optomembrana de CTA – TEHP – PAN para los tres diferentes cationes se muestran en la tabla 4.17.

$$sel = \frac{\|S_k^*\|}{\|S_k\|} \dots (54)$$

La selectividad del sensor polimérico de CTA dopado con PAN, establece una selectividad diferenciada para los tres cationes metálicos, siendo esta de 0.9373 para Cu(II), 0.2650 para Zn(II) y 0.1582 para Pb(II). Conociendo que el proceso de detección es dirigido por la formación del complejo colorido correspondiente al catión que se quiere detectar, se puede pensar que la selectividad de la membrana va de la mano con la viabilidad termodinámica de la formación del complejo. Tomando como referencia las constantes de formación de complejos en solución acuosa reportadas en Lange's Handbook of Chemistry para el Cu(II) y Zn(II) con el PAN, se reportan los valores de $\log K_{f,1} = 16$ para el complejo $CuPAN^+$ y $\log K_{f,1} = 11.2$, $\log K_{f,2} = 21.7$ para los complejos $ZnPAN^+$ y $Zn(PAN)_2$. De estos valores podemos entender que la formación de los complejos $CuPAN^+$ y $Zn(PAN)_2$ están muy favorecidos termodinámicamente lo cual se refleja ampliamente en la selectividad de la optomembrana⁵⁴.

CAPITULO V

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

5.1 Conclusiones.

Se obtuvo una película polimérica transparente, homogénea y manejable utilizando como soporte polimérico triacetato de celulosa plastificado con TEHP y dopado PAN para implementarla como un sensor colorimétrico de cationes metálicos en medio acuosa.

La inclusión del PAN en una matriz polimérica se caracterizó por espectroscopia de infrarrojo, logrando identificar bandas representativas para cada uno de los componentes del sensor polimérico, por lo que se estima que no existe reacción alguna entre ellos que se pudiera reflejar en la formación de algún enlace covalente. Por lo tanto, la retención del indicador y de los complejos viene dada por la hidrofobicidad de éstas, o fuerzas de van der Waals.

Las variables más significativas dentro del proceso de detección en sensores de membrana son las que están estrechamente relacionadas a la reacción química de la detección, esto es, la concentración del catión metálico y la cantidad de sitios activos disponibles en la optomembrana, esta conclusión está limitada a las variables consideradas y los niveles de estudio de estas que se realizó en este trabajo experimental.

La absorbancia de los complejos formados en la película y por lo tanto la respuesta colorimétrica del sensor está influida por las propiedades ácido – base de los complejantes y de las especies predominantes en fase acuosa del catión metálico a determinar. Para la película propuesta como sensor, la absorbancia de los diferentes complejos de cobre(II), plomo(II) y zinc(II), se ve limitada a pH ácido por la protonación de los sitios de coordinación del PAN, mientras que a pH básico se limita principalmente por la hidrólisis de los cationes metálicos. Por lo tanto, el intervalo más favorable para la detección en dos de los tres casos estudiados se presenta en un intervalo de respuesta constante para valores de pH que van de 6 a 8 para Cu(II), casi constante para Zn(II), mientras que para Pb(II) se obtiene una absorbancia máxima a pH 7.

La optomembrana de CTA – TEHP – PAN presenta un intervalo lineal de respuesta a la concentración de los cationes Zn(II) y Cu(II) muy estrecho que va de 0.6 a 6 ppm, para concentraciones mayores el detector polimérico presenta una saturación. La respuesta del sensor hacia diferentes concentraciones de Pb(II) no es lineal, lo cual se puede atribuir a la falta de afinidad química para generar el complejo en la película polimérica y a la considerable presencia de la formación de la especie $PbOH^+$. El intervalo de cuantificación de la optomembrana propuesta es corto, si se compara con los intervalos de medición que presentan otro tipo de membranas reportadas en la literatura (tabla 1.4), lo cual evidencia la falta de un ionóforo extra en la optomembrana que ayude a la preconcentración de los cationes metálicos a medir.

La optomembrana alcanza el 95 % de la señal óptica atribuida al proceso de formación de los diferentes complejos coloridos en un tiempo de 20 minutos, esta respuesta temporal del sensor polimérico es independientemente del catión metálico que se esté detectando. Un trabajo experimental para un polímero sensor semejante al empleado en este trabajo experimental reporta el mismo tiempo de respuesta²⁵.

La durabilidad de la información analítica presente en la optomembrana está influenciada por la estabilidad de los complejos formados, esta estabilidad se ve afectada de forma negativa en presencia de luz natural. La señal analítica en la placa polimérica se mantiene constante durante nueve días para la detección de Pb(II) y Zn(II), mientras que para el caso de Cu(II) es de quince días.

Una de las características de un sensor es la reversibilidad, la optomembrana de CTA – TEHP – PAN únicamente es reversible satisfactoriamente en la detección de Zn(II) durante tres ciclos de operación continuos detección – regeneración. Para el caso de Pb(II) y Cu(II) el polímero no es reversible, en todo caso se puede considerar como una sonda (sensor irreversible, desechable).

Se generaron tres modelos de calibración que se construyeron a partir de la información de los espectros ultravioleta – visible empleando un diseño central compuesto para la detección simultánea de Cu(II), Zn(II), Pb(II). El modelo de calibración para Pb(II) no es un modelo válido de acuerdo con lo mostrado principalmente por el gráfico de los valores predichos versus los valores de referencia, mientras que los modelos de calibración para Cu(II) y Zn(II) se consideran válidos, aunque para el caso de Zn(II) la variabilidad presentada es cuestionable.

El poder de predicción de los modelos de calibración para la detección de Cu(II), Zn(II) y Pb(II) se puso a prueba al evaluar la predicción de dos muestras a dos diferentes niveles de concentración equimolar para los tres cationes metálicos y dos diferentes matrices a pH de 6 (agua destilada y agua de un estanque artificial) por quintuplicado. Los valores predichos para las muestras a niveles de concentración bajos de los tres cationes metálicos se consideran como satisfactorios, con porcentajes de recuperación ligeramente por arriba del 90 por ciento, si se toma en cuenta los problemas de lixiviación de los complejos formados en la película. Sin embargo, para las muestras que contiene un nivel de concentración alto de cada catión metálico, la predicción es mala, resultado de una saturación del polímero y por lo tanto de una falta de respuesta proporcional de la placa polimérica.

Este trabajo experimental es un primer acercamiento en la construcción de un sensor polimérico que genere la información cualitativa y cuantitativa para la generación de un modelo de calibración robusto que se pueda implementar en aguas naturales. Se plantea que la deficiencia en la retención de los complejos coloridos y la deficiencia en la pre – concentración de los cationes metálicos en el polímero propuesto son los principales problemas que presenta este material para implementarlo como un sensor.

5.2 Perspectivas.

Gran parte de las deficiencias de este trabajo radican en la lixiviación de los complejos detectables en la película polimérica hacia la fase acuosa, esta inestabilidad no es exclusiva del sensor propuesto, es un problema muy común en materiales similares a este como las membranas poliméricas de inclusión y las membranas líquidas soportadas.

Con el objetivo de resolver esta problemática de inestabilidad en materiales poliméricos soportados, se han reportado en la literatura diversas alternativas que desde el punto de vista de los autores son técnicas efectivas en la solución de este problema. Dentro de estas técnicas se destacan tres métodos: 1) inmovilización covalente del ionóforo al soporte polimérico, 2) reformulación de la película polimérica, 3) lipolifizado de la molécula del ionóforo.

1) Inmovilización covalente.

Ali A. Ensafi y colaboradores han publicado al menos tres trabajos de investigación empleando un 4 – hidroxisalofen inmovilizado covalentemente a una membrana de triacetato de celulosa para la detección de cationes de cadmio(II) y mercurio(II) por un lado y ACDA inmovilizado covalentemente a una película activada de CTA en la detección de cadmio(II).

Para inmovilizar covalentemente el 4 – hidroxisalofen en el triacetato de celulosa, los autores reportan el tratamiento de una película de CTA con una solución de 0.1 M de KOH durante 24 horas con el objetivo de desesterificar al triacetato de celulosa e incrementar la porosidad de la membrana, inmediatamente el polímero “activado” es tratado con una mezcla al 0.6 % p/p de tiourea y 0.5 % p/p de alcohol polivinílico durante 24 horas a 25 C, lapso durante el cual la tiourea

es quimisorbida en la superficie de la membrana activada. Inmediatamente este material se pone en contacto con una solución 5.7×10^{-4} M (0.02 % p/p) de 4 – hidroxisalofen a pH = 6.2 amortiguado con un buffer de ácido cítrico/ citrato durante 5 horas a 25 C. La película resultante se lava con agua destilada y se deja secar al aire.

El empleo de la tiourea como del alcohol polivinílico fue con el objetivo de crear un “puente químico” entre el ionóforo y el soporte polimérico, por la falta de grupos amino en la molécula del ionóforo, los cuales, si pueden ser unidos directamente al soporte polimérico^{16,21}.

Para el caso de los sensores ópticos con ACDA, de la misma manera que en el caso anterior, se trató una membrana de CTA con una solución de 0.1 M de KOH DURANTE 24 horas, inmediatamente la membrana es tratada con una solución 5×10^{-4} M de ACDA a pH = 2.2 empleando un amortiguador de ácido ftálico – ftalato durante 8 horas. El polímero resultante se lava con agua destilada y se deja secar en condiciones ambiente¹⁸.

2) Reformulación de la película.

Zare – Shahabadi y colaboradores reportaron la preparación de un sensor óptico de membrana que detecta iones UO_2^{2+} , el material contiene PAN, TOPO y Na – TBP embebidos en una matriz polimérica de PVC plastificado.

La función del TOPO y el Na – TBP fue generar un efecto sinérgico en la extracción del ion metálico de interés. Una forma muy común de extracción sinérgica se presenta cuando el ion metálico, M^{n+} , es extraído por una mezcla de un agente quelante ácido, HR, y un agente básico neutro, S. La acción conjunta de estos extractantes se observa preferentemente cuando la coordinación al ion metálico es insuficiente para generar un quelato tipo MR_n , por lo que un extractante adicional S forma un complejo misto, MR_nS_x , el cual es extraído mas eficientemente. Se observa que la velocidad de formación del complejo incrementa con la presencia de TOPO debido a la formación de un aducto entre el PAN, TOPO y el catión uranilo, mientras que la adición de Na – TBP mejora la difusión del catión uranilo dentro de la membrana. El PAN en este material actúa como ionóforo y cromoióforo, éste forma el complejo con el ion metálico y es el responsable de los cambios ópticos que presenta el sensor¹¹.

Rezaei y colaboradores prepararon un sensor óptico de membrana selectivo a Ni(II), que se constituye de $H_2DSALPTE$ y NaTBP en PVC plastificado con TBP. $H_2DSALPTE$ es un agente quelante selectivo a cationes Ni(II) y dentro de la membrana actúa como ionóforo, mientras que el NaTBP es una sal que presenta iones lipofílicos cargados que mejoran la adsorción de los iones Ni(II) a la membrana y disminuyen la interferencia de aniones²⁴.

3) Lipofilizado del ionóforo.

Como se señaló en la sección 1.5.2, no todos los indicadores que se han estudiado en química de complejos resultan adecuados para la inclusión en placas poliméricas. En esta misma sección se citaron algunos de los requisitos necesarios para la adecuación de los indicadores en optomembranas, uno de ellos es la solubilidad en agua. Si el indicador y/o uno de los complejos que forma tiene un carácter hidrofílico considerable, es evidente que la inmovilización en el polímero no se producirá.

J. Wang junto y sus colaboradores presentaron un óptodo para detectar Zn(II) con PAR lipofilizado (ETH 2464) en una membrana de PVC plastificado con TEHP. Para obtener el ETH 2464, se realizó la adición de una cadena hidrocarbonada larga (18 C) en el hidroxilo que se encuentra en la posición para al átomo de carbono del benceno sustituido con una azopiridina, la reacción se realizó con PAR y 1 – bromooctano en N, N – dimetilformamida en presencia de carbonato de cesio. Los autores resaltan el aumento del carácter lipofílico del ionóforo como causa de la imperceptible pérdida del indicador una vez inmovilizada en el PVC⁶⁹.

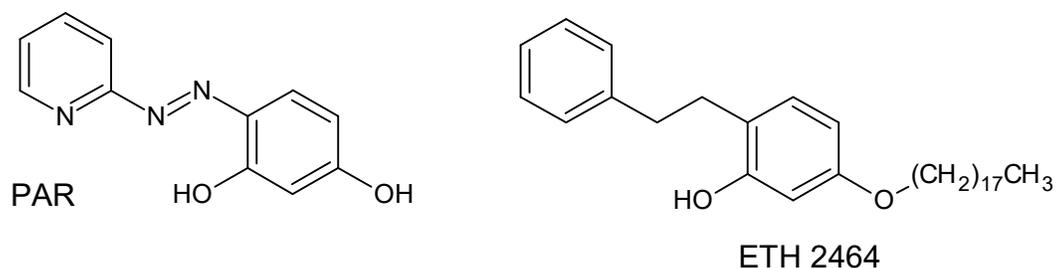


Figura 5.1. Estructuras químicas del PAR y el compuesto lipofilizado análogo.

El índigo carmín (IC) es un colorante soluble en agua que fue lipofilizado para formar un par iónico con cloruro de N – cetilpiridinio (CPC) e inmovilizado en una matriz polimérica de triacetato de celulosa para determinar Hg(II). La formación de este par iónico se realizó de una manera muy sencilla, tanto el CPC como el IC se disolvieron por separado en una mezcla dimetilformamida – metanol, posteriormente estas soluciones se mezclan y se acidifican con ácido clorhídrico 0.1 M, se diluye esta mezcla con agua y el par iónico precipita en forma de un aceite viscoso que posteriormente es empleado en la formación del sensor²².

El violeta de pirocatecol (PV) es un reactivo fotométrico, soluble en agua y empleado en la determinación de Al(III), Sn(III), Sn(IV), Cu(II), Cd(II), Pb(II), Fe(II), Fe(III) y Zn(II). Ivana M. Steinberg y col., lipofilizaron PV y formaron un par iónico el catión tetraoctilamonio (TOA) para incluirlo dentro de una matriz polimérica plastificada de PVC. La formación del par iónico PV – TOA, contempló la solubilidad de PV y TOA en dimetilformamida y su posterior acidificación con ácido clorhídrico 0.1 M. La precipitación del par iónico como un líquido viscoso se realizó diluyendo la mezcla con agua y la extracción se llevó a cabo con diclorometano. Este material se utilizó como optomembrana para la detección y cuantificación de Cu(II)²⁷.

H. Tavallali y sus colaboradores también emplearon la inmovilización del par iónico PAR – CPC en una membrana de triacetato de celulosa. La formación del par iónico consistió en la solubilidad del PAR y el CPC en una mezcla de dimetilformamida – metanol, la mezcla se acidifica con ácido clorhídrico 0.1 M y finalmente el par iónico precipita al diluir la mezcla con agua. El sensor polimérico se empleó en la determinación colorimétrica de Ga(III) en muestras de agua²⁰.

CAPITULO VI

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Tharakeswar, Y., Kalyan, Y., Gangadhar, B., Sujana, K. K., y Ramakrishna, N. G. (2012). Optical chemical sensor for screening Cadmium(II) in natural waters. *Journal of Sensor Technology*, 2, 68 – 74.
- [2] Zawierucha, I., Kozłowski, C., y Malina, G. (2016). Immobilized materials for removal of toxic metal ions from surface/groundwaters and aqueous waste streams. *Environmental Science Processes and Impacts*, 18, 429 – 444.
- [3] Sombrata, A. (2013). Lead between the lines. *Nature Chemistry*, 5, 894.
- [4] Burriel, M. F., (2001), *Química Analítica Cualitativa*, Madrid España, Thomson Learning.
- [5] Organización mundial de la salud. (Agosto 2017). Intoxicación por plomo y salud. Ginebra, Suiza.: Organización mundial de la salud. Recuperado de <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs379/es/>
- [6] Departamento del interior de los Estados Unidos. (Diciembre 2016). Lead. Washington D. C.: U. S. Geological Survey. Recuperado de <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/index.html>
- [7] Departamento del interior de los Estados Unidos. (2009). Copper – A Metal for the Ages. Washington D. C.: U. S. Geological Survey. Recuperado de <http://pubs.usgs.gov/fs/2009/3031/index.html>
- [8] Moga, T. G. (2012). Counting on copper. *Nature Chemistry*, 4, 334.
- [9] Lennartson, A. (2014). Zinc of unsuspected worth. *Nature Chemistry*, 6, 166.
- [10] Pourbasheer, E., Morsali, S., Banaei, A., Aghabalazadeh, S., Reza, G. M. y Norouzi, P. (2015). Design of a novel optical sensor for determination of trace amounts of copper by UV/Vis spectrophotometry in the real samples. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 26, 370 – 374.
- [11] Shahabadi, V. Z., Akhond, M., Tashkhourian, J. y Abbasitabar F. (2009). Characterization of a new uranyl selective bulk optode; utilizing synergistic effect in optical sensor. *Sensors and Actuators B*, 141, 34 – 39.
- [12] NMX-AA-051-SCFI-2001. Diario Oficial de la Federación, México D.F., 13 de agosto del 2001.
- [13] NOM-001-ECOL-1996. Diario Oficial de la Federación, México D.F., 6 de enero de 1997.
- [14] Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos. (11 de julio 2017). National Primary Drinking Water Regulations. Washington D. C.: EPA. Recuperado de <https://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/national-primary-drinking-water-regulations#one>.
- [15] Oehme, I., y Wolfbeis, O. S. (1997). Optical sensors for determination of heavy metal ions. *Mikrochimica Acta*, 126, 177 – 192.
- [16] Ensafi, A. A., Meghdadi S., y Fooladgar E. (2008). Development of a new selective optical sensor for Cd(II) ions based on 4-hydroxy salophen. *IEEE Sensors Journal*, 8(11), 1794 – 1800.
- [17] Ngarisan, N. I., Zanariah, Wang Ngah, C. W. Z. C., Ahmad, M., y Kuswandi, B. (2014). Optimization of polymer inclusion membranes (PIMs) preparation for immobilization of Chrome Azurol S for optical sensing of aluminum(III). *Sensors and Actuators B*, 203, 465 – 470.

- [18] Ensafi, A. A., y Isfahani, Z. N. (2011). A simple optical sensor for cadmium ions assay in water samples using spectrophotometry. *Journal of Analytical Chemistry*, 66(2), 151 – 157.
- [19] Safavi, A., y Bagheri, M. (2005). Design of a copper(II) optode based on immobilization of dithizone on a triacetylcellulose membrane. *Sensors and Actuators B*, 107, 53 – 58.
- [20] Tavalli, H., Vahdati, P., y Shaabanpur, E. (2011). Developing a new method of 4-(2-pyridylazo)-resorcinol immobilization on triacetylcellulose membrane for selective determination of Ga³⁺ in water samples. *Sensors and actuators B*, 159, 154 – 158.
- [21] Ensafi, A. A., Far, K. A., y Meghdadi, S. (2008). Highly selective optical sensor for mercury assay base on covalent immobilization of 4-hydroxy salophen on a triacetylcellulose membrane. *Sensors and Actuators B*, 133, 84 – 90.
- [22] Tavallali, H., Shaabanpur, E., y Vahdati, P. (2012). A highly selective optode for determination of Hg(II) by a modified immobilization of indigo carmine on a triacetylcellulose membrane. *Spectrochimica Acta Part A*, 89, 216 – 221.
- [23] Thakur, N., Kumar, S. A., Kumar, K. S. A., Pandey, A. K., Kumar, S. D., y Reddy, A. V. R. (2015). Development of a visual optode sensor for onsite determination of Hg(II). *Sensors and Actuators B*, 211, 346 – 353.
- [24] Rezaei, B., Hadadzadeh, H., y Azimi, A. (2011). Nickel(II) selective PVC-based membrane sensor using a Schiff base. *International Journal of Spectroscopy*, 2011, 1 – 7.
- [25] Alizadeh, N., Moemeni, A., y Shamsipur, M. (2002). Poly(vinyl chloride)-membrane ion-selective bulk optode base on 1,10-dibenzyl-1,10-diaza-18-crown-6 and 1-(2-pyridylazo)-2-naphtol for Cu²⁺ and Pb²⁺ ions. *Analytica Chimica Acta*, 464, 187 – 196.
- [26] Liu, T., Li, G., Zhang, N., y Chen, Y. (2012). An inorganic – organic hybrid optical sensor for heavy metal ion detection based on immobilizing 4-(2-pyridylazo)-resorcinol on functionalized HMS. *Journal of Hazardous Materials*, 201–202, 155 – 161.
- [27] Steinberg, I. M., Lobnik, A., y Wolfbeis, O. S. (2003). Characterisation of an optical sensor membrane based on the metal ion indicator pyrocatechol violet. *Sensors and Actuators B*, 90, 230 – 235.
- [28] Rastegarzadeh, S., Pourreza, N., y Saeedi, I. (2010). An optical chemical sensor for thorium (IV) determination based on thorin. *Journal of Hazardous Materials*, 173, 110 – 114.
- [29] Sanchez-Pedreño, C., Ortuño, J. A., Albero, M. I., Garcia M. S., y Valero M. V. (2000). Development of a new bulk optode membrane for the determination of mercury(II). *Analytica Chimica Acta*, 414, 195 – 203.
- [30] Mohd, S. F. B. (2017). Preparation and characterization of a novel Co(II) optode based on polymer inclusion membrane. *Analytical Chemistry Research*, 12, 40 – 46.
- [31] Aksuner, N., Henden, E., Yilmaz, I., Cukurovali, A. (2012). A novel optical chemical sensor for the determination of nickel(II) based on fluorescence quenching of newly synthesized thiazolo-triazol derivative and application to real samples. *Sensors and Actuators B*, 166 – 167, 269 – 274.
- [32] Lu Cheng, K., y Bray, R. H. (1995). 1-(2-pyridylazo)-2-naphtol as a posible analytical reagent. *Analytical Chemistry*, 27(5), 782 – 785.
- [33] Sanchez-Pedreño, C., Garcia, M. S., Ortuño, J. A., Albero, M. I., y Expósito R. (2002). Kinetic methods for the determination of cadmium(II) based on a Flow-through bulk optode. *Talanta*, 56, 481 – 489.

- [34] dIc. Coe, L., Cardwell, T. J., Cattrall R.W., y Kolev S. D. (1998). Spectrophotometric study of the solubility and the protolytic properties of 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol in different ethanol-water solutions. *Analytica Chimica Acta*, 360, 153 – 159.
- [35] Betteridge, D., y John, D. (1973). Pyridylazonaphthols (PANs) and Pyridylazophenols (PAPs) as analytical reagents. *Analyst*, 98(1167), 377 – 389.
- [36] Safari, Z., Gholivand, M. B., Hosseinzadeh, L. (2011). Spectrophotometric study of complex formations between 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN) and some metal ions in organic solvents and the determination of thermodynamic parameters. *Spectrochimica Acta Part A*, 78, 1606 – 1610.
- [37] Hefferren, J. J., Li, N., Li, K. (2013). *Quantitative Chemical Analysis*, Singapur, World Scientific.
- [38] Ooi, S., Carter, D., y Fernando, Q. (1967). The structure of a chelate of copper(II) with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol. *Chemical Communications*, 24, 1301 – 1302.
- [39] Seiler, K., y Simon, W. (1992). Theoretical aspects of bulk optode membranes. *Analytica Chimica Acta*, 266, 73–87.
- [40] Bakker, E., Bühlmann, P., y Pretsch, E. (1997). Carrier-based ion-selective electrodes and bulk optodes. 1. General characteristics. *Chemical Reviews*, 97(8), 3083 – 3132.
- [41] Dinten, O., Spichiger, U. E., Chaniotakis, N., Gehrig, P., Rusterholz, B., Morf, W. E., y Simon W. (1991). Lifetime of neutral-carrier-based liquid membranes in aqueous samples and blood and the lipophilicity of membrane components. *Analytical Chemistry*, 63(6), 596 – 603.
- [42] Hopke, P.K. (2003). The evolution of chemometrics, *Analytica Chimica Acta*, 500, 365 – 377.
- [43] Massart, D. L., Vandeginste, B. G. M., Buydens, L. M. C., De Jong, S., Lewi, P. J., y Smeyers – Verbeke, J., (1997), *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics, Part A*, Amsterdam Países Bajos, Elsevier Science.
- [44] Blanco, M., y Cerdà, V., (2007), *Temas avanzados de quimiometría*, Barcelona España, Intercanvi Científic.
- [45] Kumar, N., Bansal, A., Sarma, G. S., y Rawal, R. K. (2014). Chemometrics tools used in analytical chemistry: An overview. *Talanta*, 123, 186 – 199.
- [46] Marini, F. (2016) *Chemometrics*. Encyclopedia of Food and Health [Versión electrónica]. Roma, Italia: Elsevier., <https://www.elsevier.com/books/encyclopedia-of-food-and-health/caballero/978-0-12-384947-2>
- [47] Wold, S., Sjöström, M., y Eriksson L. (2001). PLS-regression: a basic tool of chemometrics. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 58, 109 – 130.
- [48] Mahani, M. K., Divsar, F., Chaloosi, M., Maragheh, M. G., Khanchi, A. R., y Rofouei, M. K. (2008). Simultaneous determination of thorium and uranyl ions by optode spectra and chemometric techniques. *Sensors and Actuators B*, 133, 632 – 637.
- [49] Sarlak, N., y Anizadeh, M. (2011). Simultaneous kinetic spectrophotometric determination of sulfide and sulfite ions by using an optode and the partial least squares (PLS) regression. *Sensors and Actuators B*, 160, 644 – 649.
- [50] Zhang, C. H., Yun, Y. H., Zhang, Z. M., y Liang Y. Z. (2016). Simultaneous determination of neutral and uronic sugars based on UV-vis spectrometry combined with PLS. *International Journal of Biological Macromolecules*, 87, 290 – 294.

- [51] Rasouli, Z., y Ghavami, R. (2016). Simultaneously detection of calcium and magnesium in varios samples by calmagite and chemometrics data processing. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2016, 169, 72 – 81.
- [52] Raimundo, I. V., y Narayanaswamy, R. (2003). Simultaneous determination of Zn(II), Cd(II) and Hg(II) in water, *Sensors and Actuators B*, 90, 189 – 197.
- [53] Brereton, R., (2008), *Applied chemometrics for scientists*, Chichester Inglaterra, John Wiley and Sons.
- [54] Dean, J. H., (1985), *Lange's Handbook of Chemistry*, Nueva York Estados Unidos, McGraw Hill Company.
- [55] Coo, dIc. L., Cardwell, T. J., Catrall, R. W., y Kolev, S. D. (2001). Study on the formation constant of the 1-(2'-pyridylazo)-2-naphthol-copper(II) complex in acidic aqueous solutions. *Chimie Analytique*, 4(54), 53 – 56.
- [56] Ruckh, T. T., Mehta, A. A., Dubach, J.M., y Clark, H. A. (2013). Polymer-free optode nanosensors for Dynamic, reversible, and ratiometric sodium imaging in the physiological range. *Scientific Reports*, 3, 3366 – 3371.
- [57] National Institute of Advanced Industrial Science and Technology. (2012). SDBS Compounds and Spectral Search. Tokio, Japón.: AIST. Recuperado de http://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct_frame_top.cgi
- [58] Arous, O., Kerdjoudj, H., y Seta, P. (2004). Comparision of carrier – facilitated silver(I) and copper(II) ions transport mechanisms in a supported liquid membrane and in a plasticized cellulose triacetate membrane. *Journal of Membrane Science*, 241(2), 177 – 185.
- [59] Kebiche – Sendhadji, O., Mansouri, L., Tingry, S., y Seta, P., y Benamor, M. (2008). Facilitated Cd(II) transport across CTA polymer inclusion membrane using anion (Aliquat 336) and cation (D2EHPA) metal carriers. *Journal of Membrane Science*, 310(1 – 2), 438 – 445.
- [60] Saji, J., y Reddy, M. L. P. (2003). Selective extraction and separation of titanium(IV) from multivalent metal chloride solutions using 2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester. *Separation Science and Technology*, 38(2), 427 – 441.
- [61] Ferreira, C. M. H., Pinto, I. S. S., Soares, E.V., Soares, H. M. V. M. (2015). (Un)suitability of the use of pH buffers in biological, biochemical and environmental studies and their interaction with metal ions – a review. *RSC Advances*, 5, 30989 – 31003.
- [62] Betteridge, D., John, D., y Snape, F. (1973). Pyridylazonaphthols (PANs) and pyrodylazophenols (PAPs) as analytical reagents, *Analyst*, 98, 512 – 519.
- [63] Absalan, G., Asadi, M., Kamran, S., Torabi, S., y Sheikhan, L. (2010). Design of a cyanide ion optode based on immobilization of a new Co(III) Schiff base complex on triacetylcellulose membrane using room temperature ionic liquids as modifiers. *Sensors and Actuators B*, 147, 31 – 36.
- [64] Qazi, H. H., bin Mohammad, A. B., Akram, M. (2012). Recent progress in optical chemical sensors. *Sensors*, 12, 16522 -16556.
- [65] Brereton, R., (2003), *Chemometrics: data analysis for the laboratory and chemical plant*, West Sussex Inglaterra, John Wiley and Sons.
- [66] Rivero, C. J. F., Rodríguez de San Miguel, E., Robles, O. S., Hernández, E. C. C., Rivero, C. B. E., Pedraza, C. J., y Esturau-Escofet, N. (2017). Prediction of antimicrobial and antioxidant activities of mexican propolis by ¹H-NMR spectroscopy and chemometrics data analysis, *Molecules*, 22(7), 1184 – 1200.

- [67] Olivieri, A.C. (2014). Analytical figures of merit: from univariate to multiway calibration. *Chemical Reviews*, 114, 5358 – 5378.
- [68] Dashtian, K., y Zare-Dorabei, R. (2017). Preparation and characterization of a novel optical chemical sensor for determination of trace amounts of Praseodymium ion by UV/Vis spectrophotometry. *Sensors and Actuators B*, 242, 586 – 594.
- [69] Wang, K., Seiler, K., Rusterholz, B., y Simon, W. (1992). Characterization of an optode membrane for zinc(II) incorporating a lipophilized analogue of the dye 4-(2-pyridylazo)resorcinol. *Analyst*, 117, 57 – 60.
- [70] Salamone, J.C. (1996). Cellulose esters, organic. *Polymer materials encyclopedia*. (Vol. 2, pp.1069-1079). Florida, EUA: CRC Press.
- [71] Kroschwitz, J. I. (1985). *Cellular materials to composites*. *Encyclopedia of polymer science and engineering*. (2ª edición, vol. 3, pp. 1-59). Nueva York, EUA: Wiley.

CAPITULO VII

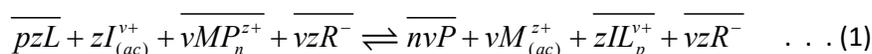
ANEXO

7.1 Deducción de las ecuaciones de respuesta de las membranas ópticas a especies catiónicas.

La respuesta de los optodos se puede describir mediante un modelo matemático que considera las siguientes suposiciones:

- ❖ Los optodos se consideran una región del espacio que tiene propiedades uniformes en toda su extensión, es decir, una fase desde el punto de vista de la termodinámica. Esta membrana debe incorporar todos los componentes necesarios para el reconocimiento y extracción del analito (esto es, acarreador, agente complejante, ionóforo, ligante, cromoionóforo o algún aditivo adicional). Al extraer el analito de la muestra a la membrana, se produce un cambio en las propiedades ópticas de esta.
- ❖ El soporte sólido se considera químicamente inerte e impermeable a todas las especies involucradas, no extrae o expulsa a estas de la membrana, este punto en la práctica no siempre es verdad. El agente detector se encuentra en contacto simultáneo con el soporte por un lado y por el otro en contacto con la disolución.
- ❖ Todos los optodos discutidos se consideran como sistemas en equilibrio reversible. Cuando se alcanza la señal final, se asume que no existe un gradiente de concentración, tanto del analito en la muestra como de algún componente en la fase de la membrana. Además, también se asume que no existen componentes de la membrana en la muestra y que el analito en la membrana está completamente complejo por el acarreador.
- ❖ Las impurezas presentes en la membrana no se consideran como parte del equilibrio del sistema, aunque en la práctica esta puedan jugar un papel importante
- ❖ El tamaño de la interfase se asume como pequeña comparada con el espesor de la membrana.
- ❖ Se considera que no existen agregados de los componentes activos en la membrana, y que la estequiometría de los complejos formados no cambia en el intervalo de medición considerado.
- ❖ En la mayoría de las optomembranas la concentración de los componentes es baja y se expresa en mol L⁻¹ o mol Kg⁻¹.
- ❖ La composición de la membrana no cambia drásticamente sobre el todo el intervalo de medición, por lo tanto, se asumen que los coeficientes de actividad de los componentes de la membrana son próximos a 1 o constantes. Esta suposición no siempre es la más adecuada, especialmente para los sistemas de extracción e intercambio de iones. Tampoco es tan adecuado para la presencia de otras especies (por ejemplo, el agua) presentes en la membrana especialmente cuando cambian significativamente.
- ❖ Para conservar la electroneutralidad de la membrana, la extracción de un catión o un anión de la muestra a la membrana deberá permitir simultáneamente la pérdida de especies con la correspondiente cantidad de carga de la membrana a la muestra. La conservación de la electroneutralidad es, sin embargo, también garantizada, si la extracción en la membrana está acompañada de la extracción de iones de carga opuesta con la correspondiente cantidad de carga (sistema de extracción de iones).

Si la membrana contiene dos diferentes ionóforos L y P neutros y selectivos a cationes de tal forma que se forman exclusivamente los complejos MP_n^{Z+} y IL_p^{V+} con los cationes M^{Z+} y I^{V+}, el equilibrio se puede describir en términos de la siguiente reacción química:



donde R⁻ representan los sitios aniónicos lipofílicos, (ac) denota las especies que están en fase acuosa y la barra a las especies químicas que se encuentran en la membrana. La constante de equilibrio, K_{exch}, está dada por la ecuación (2)

$$K_{exch} = \frac{(a_M)^v [\overline{P}]^{nv} [\overline{IL}_p^{v+}]^z}{(a_I)^z [\overline{L}]^{\rho z} [\overline{MP}_n^{z+}]^v} \dots (2)$$

donde a_M y a_I representan a las actividades de los respectivos cationes en la muestra, mientras que los corchetes rectangulares denotan las concentraciones de los complejos formados.

Considerando los balances de masa para los ionóforos L y P presentes en la membrana y la condición de electroneutralidad en la fase polimérica, es posible tener una descripción teórica de la respuesta de las optomembranas, la cual se puede deducir de la misma forma algebraica para cualquier tipo de optomembrana³⁰.

$$P_T = n [\overline{MP}_n^{z+}] + [P] \dots (3)$$

$$L_T = p [\overline{IL}_p^{v+}] + [L] \dots (4)$$

P_T y L_T representan las respectivas concentraciones totales de los ionóforos. La condición de electroneutralidad en la membrana se establece como en la ecuación (5), donde R_T representa la concentración neta total de los sitios negativos en la membrana.

$$R_T = z [\overline{MP}_n^{z+}] + v [\overline{IL}_p^{v+}] \dots (5)$$

Se define el cociente de la concentración del ionóforo P libre y la cantidad del ionóforo total P_T , como α .

$$\alpha = \frac{[P]}{P_T} \dots (6)$$

De la ecuación (2) se despejan las actividades de los cationes M^{z+} y I^{v+} quedando la ecuación (7).

$$\frac{K_{exch} (a_I)^z}{(a_M)^v} = \frac{[\overline{P}]^{nv} [\overline{IL}_p^{v+}]^z}{[\overline{L}]^{\rho z} [\overline{MP}_n^{z+}]^v} \dots (7)$$

De la ecuación (4) se despeja [L], queda la ecuación (8); de la condición de electroneutralidad de la membrana (5), se despeja $[\overline{IL}_p^{v+}]$ dando origen a la ecuación (9); de la ecuación (3) se despeja $[\overline{MP}_n^{z+}]$, surge la ecuación (10), a continuación, se muestran las ecuaciones anteriores.

$$[L] = L_T - p [\overline{IL}_p^{v+}] \dots (8)$$

$$[\overline{IL}_p^{v+}] = \frac{R_T - z [\overline{MP}_n^{z+}]}{v} \dots (9)$$

$$[\overline{MP}_n^{z+}] = \frac{P_T - [P]}{n} \dots (10)$$

La ecuación (9) se sustituye en la ecuación (8), queda la siguiente ecuación (11).

$$[L] = L_T - p \left(\frac{R_T - z \left[\overline{MP_n^{z+}} \right]}{v} \right) \dots (11)$$

Se sustituye la ecuación (10) en la ecuación (11), la nueva ecuación es la (12).

$$[L] = L_T - p \left(\frac{R_T - z \left(\frac{P_T - [P]}{n} \right)}{v} \right) \dots (12)$$

Para la ecuación (12), se multiplica un cociente equivalente a 1 ($1/P_T/1/P_T$) al factor que multiplica a z.

$$[L] = L_T - p \left(\frac{R_T - z \frac{P_T - [P]}{n} \frac{1/P_T}{1/P_T}}{v} \right) = L_T - p \left(\frac{R_T - z \frac{P_T - [P]}{n} \frac{P_T}{P_T}}{v} \right)$$

Considerando la ecuación (6), la expresión anterior se reduce a lo siguiente:

$$[L] = L_T - p \left(\frac{R_T - \frac{zP_T(1-\alpha)}{n}}{v} \right) = L_T - \frac{pR_T - \frac{pzP_T(1-\alpha)}{n}}{v} = L_T - \frac{npR_T - pzP_T(1-\alpha)}{nv} = L_T - \frac{npR_T - pzP_T(1-\alpha)}{nv}$$

Se multiplica por z/z al segundo término de la suma algebraica anterior:

$$[L] = L_T - \frac{npR_T}{nv} \cdot \frac{z}{z} - \frac{pzP_T(1-\alpha)}{nv} = L_T - \frac{npzR_T}{nvz} - \frac{pzP_T(1-\alpha)}{nv}$$

Factorizando pz/nv queda finalmente la ecuación (13):

$$[L] = L_T - \frac{pz}{nv} \left[\frac{nR_T}{z} - P_T(1-\alpha) \right] \dots (13)$$

A la ecuación (10) se le multiplica por el siguiente cociente equivalente a 1, $1/P_T/1/P_T$, y se considera la ecuación (6) para generar la ecuación (14):

$$\left[MP_n^{z+} \right] = \frac{P_T - [P]}{n} \cdot \frac{1/P_T}{1/P_T} = \frac{P_T(1-\alpha)}{n} \dots (14)$$

Se sustituye la ecuación (10) en la ecuación (9):

$$\left[IL_p^{v+} \right] = \frac{R_T - z \left[MP_n^{z+} \right]}{v} = \frac{R_T - z \frac{P_T - [P]}{n}}{v}$$

Se multiplica por $1/P_T/1/P_T$ al segundo término del numerador de la ecuación anterior, posteriormente se aplica la definición de α , queda la siguiente ecuación:

$$\left[IL_p^{v+} \right] = \frac{R_T - z \frac{P_T - [P]}{n} \cdot \frac{1/P_T}{1/P_T}}{v} = \frac{R_T - z \frac{1 - \frac{[P]}{P_T}}{n}}{v} = \frac{R_T - z \frac{(1-\alpha)P_T}{n}}{v} = \frac{nR_T - zP_T(1-\alpha)}{nv}$$

Al primer término de la suma algebraica anterior se multiplica por z/z , y se factoriza z/nv , quedando:

$$\left[IL_p^{v+} \right] = \frac{nR_T}{nv} \cdot \frac{z}{z} - \frac{zP_T(1-\alpha)}{nv} = \frac{nzR_T}{nvz} - \frac{zP_T(1-\alpha)}{nv} = \frac{z}{nv} \left[\frac{n}{z} R_T - P_T(1-\alpha) \right]$$

Finalmente

$$\left[IL_p^{v+} \right] = \frac{z}{nv} \left[\frac{n}{z} R_T - P_T(1-\alpha) \right] \dots (15)$$

De la ecuación (6) se despeja [P], queda la ecuación (16):

$$[P] = \alpha P_T \dots (16)$$

Se sustituyen las ecuaciones (13), (14), (15) y (16) en la ecuación (7)

$$\frac{(a_{I^{v+}})^z}{(a_{M^{z+}})^v} K_{exch} = \frac{[\alpha P_T]^{nv} \left[\frac{z}{nv} \left\{ \frac{n}{z} R_T - P_T(1-\alpha) \right\} \right]^z}{\left[L_T - \frac{pz}{nv} \left\{ \frac{n}{z} R_T - P_T(1-\alpha) \right\} \right]^{pz} \left[\frac{P_T(1-\alpha)}{n} \right]^v}$$

Reordenando la ecuación anterior

$$\frac{(a_{I^{v+}})^z}{(a_{M^{z+}})^v} K_{exch} = \frac{[\alpha^{nv} P_T^{nv}] \left[\frac{z}{nv} \left\{ \frac{n}{z} R_T - P_T(1-\alpha) \right\} \right]^z}{\left[\frac{P_T^v (1-\alpha)^v}{n^v} \right] \left[L_T - \frac{pz}{nv} \left\{ \frac{n}{z} R_T - P_T(1-\alpha) \right\} \right]^{pz}} = \frac{\alpha^{nv} n^v P_T^{nv-v} \left[\frac{z}{nv} \left\{ \frac{n}{z} R_T - P_T(1-\alpha) \right\} \right]^z}{(1-\alpha)^v \left[L_T - \frac{pz}{nv} \left\{ \frac{n}{z} R_T - P_T(1-\alpha) \right\} \right]^{pz}}$$

Finalmente, la respuesta del óptodo de intercambio catiónico esta descrito por la siguiente ecuación:

$$\frac{(a_{I^{v+}})^z}{(a_{M^{z+}})^v} \cdot K_{exch} = \frac{[\alpha^n n P_T^{n-1}]^v \left[\frac{z}{nv} \left\{ \frac{n}{z} R_T - (1-\alpha) P_T \right\} \right]^z}{[1-\alpha]^v \left[L_T - \frac{pz}{nv} \left\{ \frac{n}{z} R_T - (1-\alpha) P_T \right\} \right]^{pz}}$$

Considerando que la mayoría de los óptodos de intercambio catiónico descritos en la literatura utilizan cromoionóforos selectivos a ion hidronio, es decir, con propiedades ácido – base, los cuales experimentan un desplazamiento importante de la banda característica de absorción en la forma protonada. Estos compuestos, por lo general, presentan un ion hidronio por molécula de indicador ($n = z = 1$). Ahora, si se relaciona la concentración de sitios negativos con la concentración total de cromoionóforo, la ecuación anterior se simplifica en la siguiente forma.

$$\frac{a_I}{(a_H)^v} \cdot K_{exch} = \frac{\alpha^{v+1}}{[1-\alpha]^v \left[\frac{L_T}{\text{Ind}_T} - \alpha \cdot \frac{p}{v} \right]^p v \text{Ind}_T^{p-1}} \dots (17)$$

La ecuación anterior se puede simplificar como:

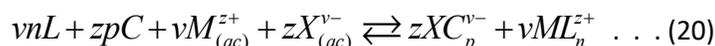
$$\frac{a_I}{(a_H)^v} = K \cdot \frac{(1-\alpha)^a}{\alpha^b} \dots (18)$$

Donde a y b son valores numéricos enteros y K engloba todas las contribuciones de las constantes presentes. La respuesta de algunas optomembranas hacia los analitos se describe satisfactoriamente por la siguiente ecuación

$$a_i = K \cdot \frac{(1-\alpha)^a}{\alpha^b} \dots (19)$$

donde a_i es la actividad del analito i a determinar y K engloba a todos los términos constantes. En el caso de analitos con carga, a_i , se reemplaza con el producto o el cociente de las respectivas actividades del analito.

La extracción de un anión X^{v-} junto con un catión M^{z+} por dos ionóforos neutros C y L , formando los complejos XC_p^{v-} y ML_n^{z+} se representa a través de la siguiente ecuación química:



La constante de equilibrio de esta reacción química es la siguiente:

$$K_{exch} = \frac{[XC_p^{v-}]^z [ML_n^{z+}]^v}{(a_M)^v (a_X)^z [L]^{nv} [C]^{pz}} \dots (21)$$

Tomando en cuenta el balance de masa, la condición de electroneutralidad del polímero y considerando que L es un cromoionóforo de tal manera que $\alpha = L / L_T$, de la misma manera que en el caso anterior, se obtiene la siguiente expresión matemática:

$$(a_M)^v (a_X)^z K_{exch} = \frac{(1-\alpha)^{z+v}}{\left[\alpha^n n L_T^{n-1} \right]^v \left[\left(\frac{C_T}{L_T} - (1-\alpha) \frac{pz}{nv} \right)^p \frac{nv}{z} L_T^{p-1} \right]^z} \dots (22)$$

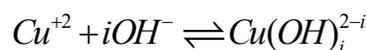
7.2 Ecuaciones y equilibrios químicos para la construcción de los diagramas de fracción de especie en función de pH para Cu(II).

La fracción de una especie química i se define como la fracción de la concentración del componente i respecto a la concentración analítica o total del compuesto i .

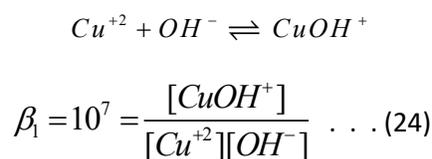
$$\Phi_i = \frac{[i]}{C_i} \dots (23)$$

7.1.1 Considerando el equilibrio de complejación entre el Cu(II) y MES.

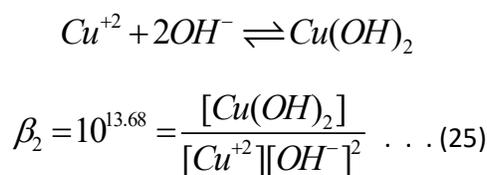
Los equilibrios de hidrólisis para el catión Cu(II) son los siguientes:



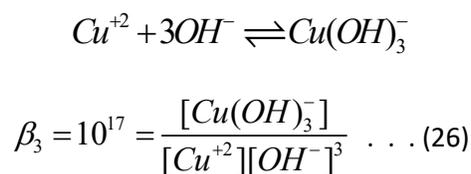
Para $i = 1$:



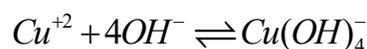
Para $i = 2$:



Para $i = 3$:

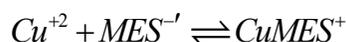


Para $i = 4$:



$$\beta_4 = 10^{18.5} = \frac{[Cu(OH)_4^{-2}]}{[Cu^{+2}][OH^-]^4} \dots (27)$$

El equilibrio de complejación para el catión Cu(II) con el ácido 2 – (N – morfolin)etanosulfónico (MES) es el siguiente.



$$\beta^{CuMES^+} = 10^{4.90} = \frac{[CuMES^+]}{[Cu^{+2}][MES^{-'}]} \dots (28)$$

Considerando el equilibrio ácido – base del MES, se tiene el siguiente equilibrio.



$$Ka = 10^{-6.15} = \frac{[MES^-][H^+]}{[MES]} \dots (29)$$

La ecuación de la concentración condicionada de MES se escribe en la ecuación (30).

$$[MES^{-'}] = [MES^-] + [MES] \dots (30)$$

De la ecuación (6) se despeja la [MES] y se sustituye en la ecuación (30), generando la ecuación (31).

$$[MES^{-'}] = [MES^-] + \frac{[MES^-][H^+]}{10^{-6.15}} \dots (31)$$

Se factoriza [MES⁻] de la ecuación anterior, queda la ecuación (32).

$$[MES^{-'}] = [MES^-] \left\{ 1 + \frac{[H^+]}{10^{-6.15}} \right\} = [MES^-] \alpha_{MES(H^+)} \dots (32)$$

La ecuación (32) se sustituye en la ecuación (28) y se despeja [CuMES⁺], esta es la ecuación (33).

$$[CuMES^+] = 10^{4.90} [Cu^{+2}] [MES^-] \alpha_{MES(H^+)} \dots (33)$$

Se escribe el balance de materia para la concentración de Cu⁺².

$$C_{Cu^{+2}} = [Cu^{+2}] + [CuOH^+] + [Cu(OH)_2] + [Cu(OH)_3^-] + [Cu(OH)_4^{-2}] + [CuMES^+] \dots (34)$$

De las ecuaciones (24), (25), (26) y (27) se despejan los respectivos complejos hidróxidos de cobre y junto con la ecuación (33) se sustituyen en la ecuación (34), posteriormente de factoriza [Cu⁺²], queda la ecuación (35).

$$C_{Cu^{+2}} = [Cu^{+2}] \left\{ 1 + 10^7 [OH^-] + 10^{13.68} [OH^-]^2 + 10^{17} [OH^-]^3 + 10^{18.5} [OH^-]^4 + 10^{4.90} [MES^-] \alpha_{MES(H^+)} \right\} \dots (35)$$

Se definen las diferentes fracciones de las especies del catión cobre(II).

$$\Phi_{Cu^{+2}} = \frac{[Cu^{+2}]}{C_{Cu^{+2}}} = \frac{1}{1 + 10^7 [OH^-] + 10^{13.68} [OH^-]^2 + 10^{17} [OH^-]^3 + 10^{4.90} [MES^-] \alpha_{MES(H^+)}} \dots (36)$$

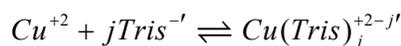
$$\Phi_{CuOH^+} = \frac{[CuOH^+]}{C_{Cu^{+2}}} = \frac{10^7 [OH^-]}{1 + 10^7 [OH^-] + 10^{13.68} [OH^-]^2 + 10^{17} [OH^-]^3 + 10^{4.90} [MES^-] \alpha_{MES(H^+)}} \dots (37)$$

$$\Phi_{Cu(OH)_2} = \frac{[Cu(OH)_2]}{C_{Cu^{+2}}} = \frac{10^{13.68} [OH^-]^2}{1 + 10^7 [OH^-] + 10^{13.68} [OH^-]^2 + 10^{17} [OH^-]^3 + 10^{4.90} [MES^-] \alpha_{MES(H^+)}} \dots (38)$$

$$\Phi_{Cu(OH)_3} = \frac{[Cu(OH)_3]}{C_{Cu^{+2}}} = \frac{10^{17} [OH^-]^3}{1 + 10^7 [OH^-] + 10^{13.68} [OH^-]^2 + 10^{17} [OH^-]^3 + 10^{4.90} [MES^-] \alpha_{MES(H^+)}} \dots (39)$$

$$\Phi_{CuMES^+} = \frac{[CuMES^+]}{C_{Cu^{+2}}} = \frac{10^{4.90} [MES^-] \alpha_{MES(H^+)}}{1 + 10^7 [OH^-] + 10^{13.68} [OH^-]^2 + 10^{17} [OH^-]^3 + 10^{4.90} [MES^-] \alpha_{MES(H^+)}} \dots (40)$$

Los diferentes equilibrios de complejación entre el TRIS y el catión cobre (II) se representan de manera general como en la siguiente reacción química.



Considerando el equilibrio ácido – base del Tris, se tiene el siguiente equilibrio.



$$K_a = 10^{-8.06} = \frac{[Tris^{-}][H^{+}]}{[Tris]} \dots (41)$$

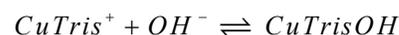
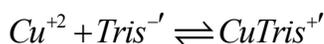
La concentración condicionada del Tris es la siguiente:

$$[Tris^{-'}] = [Tris^{-}] + [Tris] \dots (42)$$

De la ecuación (41) se despeja [Tris] y se sustituye en la ecuación (42), queda la ecuación (43)

$$[Tris^{-'}] = [Tris^{-}] + [Tris] = [Tris^{-}] + \frac{[Tris^{-}][H^{+}]}{10^{-8.06}} = [Tris^{-}] \left\{ 1 + \frac{[H^{+}]}{10^{-8.06}} \right\} = [Tris^{-}] \alpha_{Tris(H^+)} \dots (43)$$

Para $j = 1$:



$$\beta_1^{CuTris^{+'}} = 10^{4.05} = \frac{[CuTris^{+'}]}{[Cu^{+2}][Tris^{-'}]} \dots (44)$$

$$\beta_1^{CuTrisOH} = 10^{11.64} = \frac{[CuTrisOH]}{[CuTris^{+'}][OH^{-}]} \dots (45)$$

La concentración condicionada del complejo de Cu(II) – Tris es la siguiente:

$$[CuTris^{+'}] = [CuTris^{+'}] + [CuTrisOH] \dots (46)$$

De la ecuación (45) se despeja $[CuTrisOH]$ y se sustituye en la ecuación (46), surge la ecuación (47).

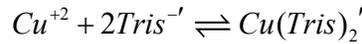
$$[CuTris^{+'}] = [CuTris^+] + 10^{11.64} [CuTris^+] [OH^-] = [CuTris^+] \{1 + 10^{11.64} [OH^-]\} = [CuTris^+] \alpha_{CuTris(OH^-)} \dots (47)$$

Sustituyendo la ecuación (20) y (24) en la ecuación 21, y despejando $[CuTris^+]$, queda la ecuación (25).

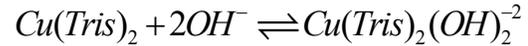
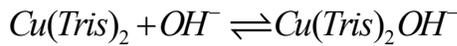
$$\beta_1^{CuTris^{+'}} = 10^{4.05} = \frac{[CuTris^{+'}]}{[Cu^{+2}][Tris^{-'}]} = \frac{[CuTris^+] \alpha_{CuTris^+(OH^-)}}{[Cu^{+2}][Tris^-] \alpha_{Tris^-(H^+)}}$$

$$[CuTris^+] = 10^{4.05} \frac{[Cu^{+2}][Tris^-] \alpha_{Tris^-(H^+)}}{\alpha_{CuTris^+(OH^-)}} \dots (48)$$

Para $j = 2$:



$$\beta_2^{Cu(Tris)_2'} = 10^{7.6} = \frac{[Cu(Tris)_2']}{[Cu^{+2}][Tris^{-'}]^2} \dots (49)$$



$$\beta_1^{Cu(Tris)_2OH^-} = 10^{15.6} = \frac{[Cu(Tris)_2OH^-]}{[Cu(Tris)_2][OH^-]} \dots (50) \quad \beta_1^{Cu(Tris)_2(OH)_2^{-2}} = 10^{21.47} = \frac{[Cu(Tris)_2(OH)_2^{-2}]}{[Cu(Tris)_2][OH^-]^2} \dots (51)$$

La concentración condicional del complejo $Cu(Tris)_2'$ es la siguiente:

$$[Cu(Tris)_2'] = [Cu(Tris)_2] + [Cu(Tris)_2OH^-] + [Cu(Tris)_2(OH)_2^{-2}] \dots (52)$$

De las ecuaciones (50) y (51) se despejan los complejos hidroxilados de Cu(II) – Tris, se sustituyen en la ecuación (52) y se factoriza $[Cu(Tris)_2]$, se genera la ecuación (53).

$$[Cu(Tris)_2'] = [Cu(Tris)_2] + 10^{15.6} [Cu(Tris)_2] [OH^-] + 10^{21.47} [Cu(Tris)_2] [OH^-]^2$$

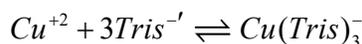
$$[Cu(Tris)_2'] = [Cu(Tris)_2] \{1 + 10^{15.6} [OH^-] + 10^{21.47} [OH^-]^2\} = [Cu(Tris)_2] \alpha_{Cu(Tris)_2(OH^-)} \dots (53)$$

La ecuación anterior junto con la ecuación (43) se sustituyen en la ecuación (49) y se despeja la $[Cu(Tris)_2]$, queda la ecuación (54).

$$\beta_2^{Cu(Tris)_2'} = 10^{7.6} = \frac{[Cu(Tris)_2']}{[Cu^{+2}][Tris^{-'}]^2} = \frac{[Cu(Tris)_2] \alpha_{Cu(Tris)_2(OH^-)}}{[Cu^{+2}][Tris^-]^2 \alpha_{Tris^-(H^+)}}$$

$$[Cu(Tris)_2] = 10^{7.6} \frac{[Cu^{+2}][Tris^-]^2 \alpha_{Tris^-(H^+)}}{\alpha_{Cu(Tris)_2(OH^-)}} \dots (54)$$

Para $j = 3$:



$$\beta_3^{Cu(Tris)_3^{-}} = 10^{11.1} = \frac{[Cu(Tris)_3^{-}]}{[Cu^{+2}][Tris^{-'}]^3} \quad \dots (55)$$

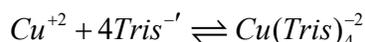
De la ecuación (55) se despeja la concentración del complejo Cu(II) – Tris, queda la ecuación (56).

$$[Cu(Tris)_3^{-}] = 10^{11.1}[Cu^{+2}][Tris^{-'}]^3 \quad \dots (56)$$

Se sustituye la ecuación (43) en la ecuación anterior, queda la ecuación (57).

$$[Cu(Tris)_3^{-}] = 10^{11.1}[Cu^{+2}][Tris^{-'}]^3 \left\{ 1 + \frac{[H^+]}{10^{-8.06}} \right\}^3 = 10^{11.1}[Cu^{+2}][Tris^{-'}]^3 \alpha_{Tris(H^+)}^3 \quad \dots (57)$$

Para $j = 4$:



$$\beta_4^{Cu(Tris)_4^{-2}} = 10^{14.1} = \frac{[Cu(Tris)_4^{-2}]}{[Cu^{+2}][Tris^{-'}]^4} \quad \dots (58)$$

De la ecuación (58) se despeja la concentración del complejo Cu(II) – Tris, queda la ecuación (59).

$$[Cu(Tris)_4^{-2}] = 10^{14.1}[Cu^{+2}][Tris^{-'}]^4 \quad \dots (59)$$

Se sustituye la ecuación (43) en la ecuación anterior, queda la ecuación (60).

$$[Cu(Tris)_4^{-2}] = 10^{14.1}[Cu^{+2}][Tris^{-'}]^4 \left\{ 1 + \frac{[H^+]}{10^{-8.06}} \right\}^4 = 10^{14.1}[Cu^{+2}][Tris^{-'}]^4 \alpha_{Tris(H^+)}^4 \quad \dots (60)$$

Se escribe el balance de materia para Cu^{+2} .

$$C_{Cu^{+2}} = [Cu^{+2}] + [CuOH^+] + [Cu(OH)_2] + [Cu(OH)_3^-] + [CuTris^+] + [Cu(Tris)_2] + [Cu(Tris)_3^-] + [Cu(Tris)_4^{-2}] \quad \dots (61)$$

De las ecuaciones (24), (25), (26) y (27) se despejan los respectivos complejos hidróxidos de cobre y se sustituyen en el balance de materia anterior. Además, se sustituyen las ecuaciones (48), (54), (57) y (60) que corresponden a los diferentes complejos entre el catión Cu(II) y el Tris. El balance de materia para cobre queda como sigue.

$$C_{Cu^{+2}} = [Cu^{+2}] \left\{ 1 + 10^7 [OH^-] + 10^{13.68} [OH^-]^2 + 10^{17} [OH^-]^3 + 10^{4.05} \frac{[Tris^-] \alpha_{Tris^-(OH^+)}}{\alpha_{CuTris^+(OH^-)}} + 10^{7.6} \frac{[Tris^-]^2 \alpha_{Tris^-(OH^+)}^2}{\alpha_{Cu(Tris)_2(OH^-)}} + 10^{11.1} [Tris^-]^3 \alpha_{Tris(H^+)}^3 + 10^{14.1} [Tris^-]^4 \alpha_{Tris(H^+)}^4 \right\} \quad \dots (62)$$

Se definen las diferentes fracciones de las especies del catión cobre(II).

$$\Phi_{Cu^{+2}} = \frac{1}{1 + 10^7 [OH^-] + 10^{13.68} [OH^-]^2 + 10^{17} [OH^-]^3 + 10^{4.05} \frac{[Tris^-] \alpha_{Tris^-(OH^+)}}{\alpha_{CuTris^+(OH^-)}} + 10^{7.6} \frac{[Tris^-]^2 \alpha^2_{Tris^-(H^+)}}{\alpha_{Cu(Tris)_2(OH^-)}} + 10^{11.1} [Tris^-]^3 \alpha^3_{Tris(H^+)} + 10^{14.1} [Tris^-]^4 \alpha^4_{Tris(H^+)}}$$

... (63)

$$\Phi_{CuOH^+} = \frac{10^7 [OH^-]}{1 + 10^7 [OH^-] + 10^{13.68} [OH^-]^2 + 10^{17} [OH^-]^3 + 10^{4.05} \frac{[Tris^-] \alpha_{Tris^-(OH^+)}}{\alpha_{CuTris^+(OH^-)}} + 10^{7.6} \frac{[Tris^-]^2 \alpha^2_{Tris^-(H^+)}}{\alpha_{Cu(Tris)_2(OH^-)}} + 10^{11.1} [Tris^-]^3 \alpha^3_{Tris(H^+)} + 10^{14.1} [Tris^-]^4 \alpha^4_{Tris(H^+)}}$$

... (64)

$$\Phi_{Cu(OH)_2} = \frac{10^{13.68} [OH^-]^2}{1 + 10^7 [OH^-] + 10^{13.68} [OH^-]^2 + 10^{17} [OH^-]^3 + 10^{4.05} \frac{[Tris^-] \alpha_{Tris^-(OH^+)}}{\alpha_{CuTris^+(OH^-)}} + 10^{7.6} \frac{[Tris^-]^2 \alpha^2_{Tris^-(H^+)}}{\alpha_{Cu(Tris)_2(OH^-)}} + 10^{11.1} [Tris^-]^3 \alpha^3_{Tris(H^+)} + 10^{14.1} [Tris^-]^4 \alpha^4_{Tris(H^+)}}$$

... (65)

$$\Phi_{CuTris^+} = \frac{10^{4.05} \frac{[Tris^-] \alpha_{Tris^-(OH^+)}}{\alpha_{CuTris^+(OH^-)}}}{1 + 10^7 [OH^-] + 10^{13.68} [OH^-]^2 + 10^{17} [OH^-]^3 + 10^{4.05} \frac{[Tris^-] \alpha_{Tris^-(OH^+)}}{\alpha_{CuTris^+(OH^-)}} + 10^{7.6} \frac{[Tris^-]^2 \alpha^2_{Tris^-(H^+)}}{\alpha_{Cu(Tris)_2(OH^-)}} + 10^{11.1} [Tris^-]^3 \alpha^3_{Tris(H^+)} + 10^{14.1} [Tris^-]^4 \alpha^4_{Tris(H^+)}}$$

... (66)

$$\Phi_{Cu(Tris)_2} = \frac{10^{7.6} \frac{[Tris^-]^2 \alpha^2_{Tris^-(H^+)}}{\alpha_{Cu(Tris)_2(OH^-)}}}{1 + 10^7 [OH^-] + 10^{13.68} [OH^-]^2 + 10^{17} [OH^-]^3 + 10^{4.05} \frac{[Tris^-] \alpha_{Tris^-(OH^+)}}{\alpha_{CuTris^+(OH^-)}} + 10^{7.6} \frac{[Tris^-]^2 \alpha^2_{Tris^-(H^+)}}{\alpha_{Cu(Tris)_2(OH^-)}} + 10^{11.1} [Tris^-]^3 \alpha^3_{Tris(H^+)} + 10^{14.1} [Tris^-]^4 \alpha^4_{Tris(H^+)}}$$

... (67)

$$\Phi_{Cu(Tris)_3} = \frac{10^{11.1} [Tris^-]^3 \alpha^3_{Tris(H^+)}}{1 + 10^7 [OH^-] + 10^{13.68} [OH^-]^2 + 10^{17} [OH^-]^3 + 10^{4.05} \frac{[Tris^-] \alpha_{Tris^-(OH^+)}}{\alpha_{CuTris^+(OH^-)}} + 10^{7.6} \frac{[Tris^-]^2 \alpha^2_{Tris^-(H^+)}}{\alpha_{Cu(Tris)_2(OH^-)}} + 10^{11.1} [Tris^-]^3 \alpha^3_{Tris(H^+)} + 10^{14.1} [Tris^-]^4 \alpha^4_{Tris(H^+)}}$$

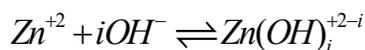
... (68)

$$\Phi_{Cu(Tris)_4} = \frac{10^{14.1} [Tris^-]^4 \alpha^4_{Tris(H^+)}}{1 + 10^7 [OH^-] + 10^{13.68} [OH^-]^2 + 10^{17} [OH^-]^3 + 10^{4.05} \frac{[Tris^-] \alpha_{Tris^-(OH^+)}}{\alpha_{CuTris^+(OH^-)}} + 10^{7.6} \frac{[Tris^-]^2 \alpha^2_{Tris^-(H^+)}}{\alpha_{Cu(Tris)_2(OH^-)}} + 10^{11.1} [Tris^-]^3 \alpha^3_{Tris(H^+)} + 10^{14.1} [Tris^-]^4 \alpha^4_{Tris(H^+)}}$$

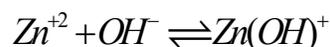
... (69)

7.3 Ecuaciones y equilibrios químicos para la construcción de los diagramas de fracción de especie en función de pH para Zn(II).

Los equilibrios de hidrólisis para el catión Zn(II) son los siguientes:

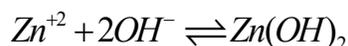


Para $i = 1$:



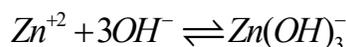
$$\beta_1 = 10^{4.40} = \frac{[\text{ZnOH}^+]}{[\text{Zn}^{+2}][\text{OH}^-]} \dots (70)$$

Para $i = 2$:



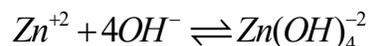
$$\beta_2 = 10^{11.30} = \frac{[\text{Zn}(\text{OH})_2]}{[\text{Zn}^{+2}][\text{OH}^-]^2} \dots (71)$$

Para $i = 3$:



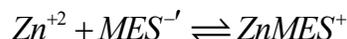
$$\beta_3 = 10^{14.14} = \frac{[\text{Zn}(\text{OH})_3^-]}{[\text{Zn}^{+2}][\text{OH}^-]^3} \dots (72)$$

Para $i = 4$:



$$\beta_4 = 10^{17.66} = \frac{[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]}{[\text{Zn}^{+2}][\text{OH}^-]^4} \dots (73)$$

El equilibrio de complejación para el catión Zn(II) con el ácido 2-(N-morfolin)etanosulfónico (MES) es el siguiente.



$$\beta_1 = 10^{3.80} = \frac{[\text{ZnMES}^+]}{[\text{Zn}^{+2}][\text{MES}^{-'}]} \dots (74)$$

Considerando el equilibrio ácido – base del MES, se tiene el siguiente equilibrio.



$$Ka = 10^{-6.15} = \frac{[MES^-][H^+]}{[MES]} \dots (75)$$

La ecuación de la concentración condicionada de MES se escribe en la ecuación (76).

$$[MES^-'] = [MES^-] + [MES] \dots (76)$$

De la ecuación (75) se despeja la [MES] y se sustituye en la ecuación (76), generando la ecuación (77).

$$[MES^-'] = [MES^-] + \frac{[MES^-][H^+]}{10^{-6.15}} \dots (77)$$

Se factoriza [MES⁻] de la ecuación anterior, queda la ecuación (78).

$$[MES^-'] = [MES^-] \left\{ 1 + \frac{[H^+]}{10^{-6.15}} \right\} = [MES^-] \alpha_{MES(H^+)} \dots (78)$$

La ecuación (78) se sustituyen en la ecuación (74) y se despeja [ZnMES⁺], esta es la ecuación (79).

$$[ZnMES^+] = 10^{3.80} [Zn^{+2}] [MES^-] \alpha_{MES(H^+)} \dots (79)$$

Se escribe el balance de materia para la concentración de Zn⁺².

$$C_{Zn^{+2}} = [Zn^{+2}] + [ZnOH^+] + [Zn(OH)_2] + [Zn(OH)_3^-] + [Zn(OH)_4^{2-}] + [ZnMES^+] \dots (80)$$

De las ecuaciones (70), (71), (72) y (73) se despejan los respectivos complejos hidróxidos de cobre y junto con la ecuación (10) se sustituyen en la ecuación (80), posteriormente de factoriza [Zn⁺²], queda la ecuación (81).

$$C_{Zn^{+2}} = [Zn^{+2}] \left\{ 1 + 10^{4.4} [OH^-] + 10^{11.3} [OH^-]^2 + 10^{14.14} [OH^-]^3 + 10^{17.66} [OH^-]^4 + 10^{3.80} [MES^-] \alpha_{MES(H^+)} \right\} \dots (81)$$

Se definen las diferentes fracciones de las especies del catión zinc(II).

$$\Phi_{Zn^{+2}} = \frac{1}{1 + 10^{4.4} [OH^-] + 10^{11.3} [OH^-]^2 + 10^{14.14} [OH^-]^3 + 10^{17.66} [OH^-]^4 + 10^{3.8} [MES^-] \alpha_{MES(H^+)}} \dots (82)$$

$$\Phi_{ZnOH^+} = \frac{10^{4.4} [OH^-]}{1 + 10^{4.4} [OH^-] + 10^{11.3} [OH^-]^2 + 10^{14.14} [OH^-]^3 + 10^{17.66} [OH^-]^4 + 10^{3.8} [MES^-] \alpha_{MES(H^+)}} \dots (83)$$

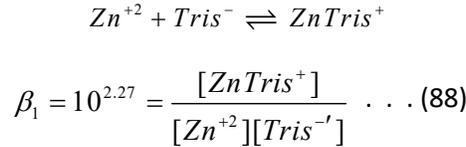
$$\Phi_{Zn(OH)_2} = \frac{10^{11.3} [OH^-]^2}{1 + 10^{4.4} [OH^-] + 10^{11.3} [OH^-]^2 + 10^{14.14} [OH^-]^3 + 10^{17.66} [OH^-]^4 + 10^{3.8} [MES^-] \alpha_{MES(H^+)}} \dots (84)$$

$$\Phi_{Zn(OH)_3^-} = \frac{10^{14.14} [OH^-]^3}{1 + 10^{4.4} [OH^-] + 10^{11.3} [OH^-]^2 + 10^{14.14} [OH^-]^3 + 10^{17.66} [OH^-]^4 + 10^{3.8} [MES^-] \alpha_{MES(H^+)}} \dots (85)$$

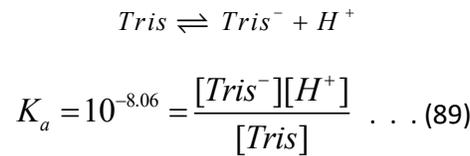
$$\Phi_{Zn(OH)_4^{2-}} = \frac{10^{17.66} [OH^-]^4}{1 + 10^{4.4} [OH^-] + 10^{11.3} [OH^-]^2 + 10^{14.14} [OH^-]^3 + 10^{17.66} [OH^-]^4 + 10^{3.8} [MES^-] \alpha_{MES(H^+)}} \dots (86)$$

$$\Phi_{ZnMES^+} = \frac{10^{3.8}[MES^-]\alpha_{MES^-(H^+)}}{1+10^{4.4}[OH^-]+10^{11.3}[OH^-]^2+10^{14.14}[OH^-]^3+10^{17.66}[OH^-]^4+10^{3.8}[MES^-]\alpha_{MES^-(H^+)}} \dots (87)$$

El equilibrio de complejación entre el Tris y el catión zinc(II) es el siguiente.



Considerando el equilibrio ácido – base del Tris, se tiene el siguiente equilibrio.



La concentración condicionada del Tris es la siguiente:

$$[Tris^-'] = [Tris^-] + [Tris] \dots (88)$$

De la ecuación (89) se despeja [Tris] y se sustituye en la ecuación (88), queda la ecuación (89)

$$[Tris^-'] = [Tris^-] + [Tris] = [Tris^-] + \frac{[Tris^-][H^+]}{10^{-8.06}} = [Tris^-] \left\{ 1 + \frac{[H^+]}{10^{-8.06}} \right\} = [Tris^-]\alpha_{Tris(H^+)} \dots (90)$$

La ecuación (90) se sustituye en la ecuación (88), se despeja [ZnTris⁺], queda la ecuación (91).

$$[ZnTris^+] = 10^{2.27}[Zn^{+2}][Tris^-]\alpha_{Tris^-(H^+)} \dots (91)$$

Se escribe el balance de materia para la concentración de Zn⁺², queda la ecuación (92).

$$C_{Zn^{+2}} = [Zn^{+2}] + [ZnOH^+] + [Zn(OH)_2] + [Zn(OH)_3^-] + [Zn(OH)_4^{2-}] + [ZnTris^+] \dots (92)$$

De las ecuaciones (70), (71), (72) y (73) se despejan los respectivos complejos hidróxidos de zinc y junto con la ecuación (91) se sustituyen en balance de materia de zinc anterior, posteriormente de factoriza [Zn⁺²], queda la ecuación (93).

$$C_{Zn^{+2}} = [Zn^{+2}] \left\{ 1 + 10^{4.4}[OH^-] + 10^{11.3}[OH^-]^2 + 10^{14.14}[OH^-]^3 + 10^{17.66}[OH^-]^4 + 10^{2.27}[Tris^-]\alpha_{Tris^-(H^+)} \right\} \dots (93)$$

Se definen las diferentes fracciones de las especies del catión zinc(II), las ecuaciones son (94) – (99).

$$\Phi_{Zn^{+2}} = \frac{1}{1+10^{4.4}[OH^-]+10^{11.3}[OH^-]^2+10^{14.14}[OH^-]^3+10^{17.66}[OH^-]^4+10^{2.27}[Tris^-]\alpha_{Tris^-(H^+)}} \dots (94)$$

$$\Phi_{ZnOH^+} = \frac{10^{4.4}[OH^-]}{1 + 10^{4.4}[OH^-] + 10^{11.3}[OH^-]^2 + 10^{14.14}[OH^-]^3 + 10^{17.66}[OH^-]^4 + 10^{2.27}[Tris^-]\alpha_{Tris^-(H^+)}} \dots (95)$$

$$\Phi_{Zn(OH)_2} = \frac{10^{11.3}[OH^-]^2}{1 + 10^{4.4}[OH^-] + 10^{11.3}[OH^-]^2 + 10^{14.14}[OH^-]^3 + 10^{17.66}[OH^-]^4 + 10^{2.27}[Tris^-]\alpha_{Tris^-(H^+)}} \dots (96)$$

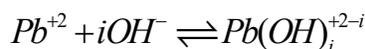
$$\Phi_{Zn(OH)_3^-} = \frac{10^{14.14}[OH^-]^3}{1 + 10^{4.4}[OH^-] + 10^{11.3}[OH^-]^2 + 10^{14.14}[OH^-]^3 + 10^{17.66}[OH^-]^4 + 10^{2.27}[Tris^-]\alpha_{Tris^-(H^+)}} \dots (97)$$

$$\Phi_{Zn(OH)_4^{2-}} = \frac{10^{17.66}[OH^-]^4}{1 + 10^{4.4}[OH^-] + 10^{11.3}[OH^-]^2 + 10^{14.14}[OH^-]^3 + 10^{17.66}[OH^-]^4 + 10^{2.27}[Tris^-]\alpha_{Tris^-(H^+)}} \dots (98)$$

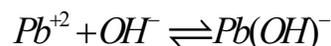
$$\Phi_{ZnTris^+} = \frac{10^{2.27}[Tris^-]\alpha_{Tris^-(H^+)}}{1 + 10^{4.4}[OH^-] + 10^{11.3}[OH^-]^2 + 10^{14.14}[OH^-]^3 + 10^{17.66}[OH^-]^4 + 10^{2.27}[Tris^-]\alpha_{Tris^-(H^+)}} \dots (99)$$

7.4 Ecuaciones y equilibrios químicos para la construcción de los diagramas de fracción de especie en función de pH para Pb(II).

Los equilibrios de hidrólisis para el catión Pb(II) son los siguientes:



Para i = 1:



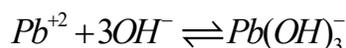
$$\beta_1 = 10^{7.82} = \frac{[Pb(OH)^-]}{[Pb^{+2}][OH^-]} \dots (100)$$

Para i = 2:



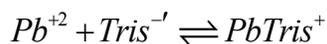
$$\beta_2 = 10^{10.85} = \frac{[Pb(OH)_2]}{[Pb^{+2}][OH^-]^2} \dots (101)$$

Para i = 3:



$$\beta_3 = 10^{14.58} = \frac{[Pb(OH)_3^-]}{[Pb^{+2}][OH^-]^3} \dots (102)$$

El equilibrio de complejación entre el Tris y el catión plomo(II) es el siguiente.



$$\beta_1 = 10^{1.96} = \frac{[PbTris^{+}]}{[Pb^{+2}][Tris^{-'}]} \quad \dots (103)$$

Considerando el equilibrio ácido – base del Tris, se tiene el siguiente equilibrio.



$$K_a = 10^{-8.06} = \frac{[Tris^{-}][H^{+}]}{[Tris]} \quad \dots (104)$$

La concentración condicionada del Tris es la siguiente:

$$[Tris^{-'}] = [Tris^{-}] + [Tris] \quad \dots (105)$$

De la ecuación (104) se despeja [Tris] y se sustituye en la ecuación (105), queda la ecuación (106)

$$[Tris^{-'}] = [Tris^{-}] + [Tris] = [Tris^{-}] + \frac{[Tris^{-}][H^{+}]}{10^{-8.06}} = [Tris^{-}] \left\{ 1 + \frac{[H^{+}]}{10^{-8.06}} \right\} = [Tris^{-}] \alpha_{Tris^{-}(H^{+})} \quad \dots (106)$$

La ecuación (106) se sustituye en la ecuación (103), se despeja [PbTris⁺], queda la ecuación (107).

$$[PbTris^{+}] = 10^{1.96} [Pb^{+2}] [Tris^{-}] \alpha_{Tris^{-}(H^{+})} \quad \dots (107)$$

El balance de materia para la concentración para plomo(II) es el siguiente.

$$C_{Pb^{+2}} = [Pb^{+2}] + [PbOH^{+}] + [Pb(OH)_2] + [Pb(OH)_3^{-}] + [PbTris^{+}] \quad \dots (108)$$

De las ecuaciones (100), (101), (102) se despejan los respectivos complejos hidróxidos de zinc y junto con la ecuación (107) se sustituyen en balance de materia de plomo anterior, posteriormente de factoriza [Pb⁺²], queda la ecuación (109).

$$C_{Pb^{+2}} = [Pb^{+2}] \left\{ 1 + 10^{7.82} [OH^{-}] + 10^{10.85} [OH^{-}]^2 + 10^{14.58} [OH^{-}]^3 + 10^{1.96} [Tris^{-}] \alpha_{Tris^{-}(H^{+})} \right\} \quad \dots (109)$$

Se definen las diferentes fracciones de las especies del catión zinc(II).

$$\Phi_{Pb^{+2}} = \frac{1}{1 + 10^{7.82} [OH^{-}] + 10^{10.85} [OH^{-}]^2 + 10^{14.58} [OH^{-}]^3 + 10^{1.96} [Tris^{-}] \alpha_{Tris^{-}(H^{+})}} \quad \dots (110)$$

$$\Phi_{PbOH^{+}} = \frac{10^{7.82} [OH^{-}]}{1 + 10^{7.82} [OH^{-}] + 10^{10.85} [OH^{-}]^2 + 10^{14.58} [OH^{-}]^3 + 10^{1.96} [Tris^{-}] \alpha_{Tris^{-}(H^{+})}} \quad \dots (111)$$

$$\Phi_{Pb(OH)_2} = \frac{10^{10.85} [OH^{-}]^2}{1 + 10^{7.82} [OH^{-}] + 10^{10.85} [OH^{-}]^2 + 10^{14.58} [OH^{-}]^3 + 10^{1.96} [Tris^{-}] \alpha_{Tris^{-}(H^{+})}} \quad \dots (112)$$

$$\Phi_{Pb(OH)_3^-} = \frac{10^{14.58} [OH^-]^3}{1 + 10^{7.82} [OH^-] + 10^{10.85} [OH^-]^2 + 10^{14.58} [OH^-]^3 + 10^{1.96} [Tris^-] \alpha_{Tris^-(H^+)}} \dots (113)$$

$$\Phi_{PbTris^+} = \frac{10^{1.96} [Tris^-] \alpha_{Tris^-(H^+)}}{1 + 10^{7.82} [OH^-] + 10^{10.85} [OH^-]^2 + 10^{14.58} [OH^-]^3 + 10^{1.96} [Tris^-] \alpha_{Tris^-(H^+)}} \dots (114)$$

7.5 Propiedades físicas de algunos esteres de celulosa empleados en la obtención de películas delgadas.

En la siguiente tabla 7.1 se enlistan algunas de las propiedades físicas que se reportan en la literatura para algunos ésteres de celulosa como son acetato de celulosa, acetato butirato de celulosa y el acetato propionato de celulosa^{70, 71}.

Tabla 7.1 Propiedades físicas de algunos esteres de celulosa.

Propiedad	Método de prueba ASTM	Acetato de celulosa	Acetato butirato de celulosa	Acetato propionato de celulosa
Gravedad específica	D792	1.27 – 1.34	1.15 – 1.22	1.19 – 1.23
Resistencia a la tracción (MPa)	NO REPORTA	71.6 (triacetato de celulosa)	30.4 (tributirato de celulosa)	48.0 (tripropionato de celulosa)
Resistencia a la tracción en la fractura a) 23 C b) 70 C	D638	a) 13.1 – 58.6 b) 5.5 – 41.4	a) 13.8 – 51.7 b) 8.3 – 39.3	a) 13.8 – 51.7 b) 6.7 – 44.8
Elongación a la fractura, %		50 – 6	74 – 38	60 – 35
%Deformación bajo carga a) 13.79 MPa b) 6.90 MPa	D621	a) 40 – 1 b) 15 – 1	a) 40 – 1 b) 15 – 1	a) 35 – 1 b) 15 – 1
Módulo de elasticidad en la flexión, (MPa)	D790	620.7 – 1793	482.8 – 1379	689.7 – 1931
Dureza Rockwell, escala R	D785	39 – 120	29 – 117	20 – 120
Resistencia dieléctrica, (V/mm) muestras de espesor 1/8 cm	D149	250 – 365	250 – 400	300 – 450
% Absorción de agua, 24 h	D570	2.0 – 6.5	1.0 – 4.0	1.0 – 3.0
Conductividad térmica (W/m·K)	C177	0.16 – 0.33	0.16 – 0.33	0.16 – 0.33
Calor específico (J/g C)		1.2 – 1.6	1.2 – 1.6	1.2 – 1.6