

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS E INGENIERÍA



DETERMINACIÓN DE FORMALDEHÍDO EN AGUA
POR ANÁLISIS DE INYECCIÓN EN FLUJO

TESIS

Que para obtener el grado de

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q.I. ANGELA LORENA MARTÍNEZ ACEVEDO

Directora de tesis

Dra. EUGENIA GABRIELA CARRILLO CEDILLO

TIJUANA, BC

ABRIL DE 2017

Universidad Autónoma de Baja California

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA

COORDINACIÓN DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

FOLIO No. 205

Tijuana, B. C., a 5 de abril de 2017

C. Ángela Lorena Martínez Acevedo
Pasante de: Maestro en Ciencias
Presente

El tema de trabajo y/o tesis para su examen profesional, en la
Opción TESIS

Es propuesto, por la C. Dra. Eugenia Gabriela Carrillo Cedillo

Quienes será el responsable de la calidad de trabajo que usted presente, referido
al tema DETERMINACIÓN DE FORMALDEHIDO EN AGUA POR ANÁLISIS DE
INYECCIÓN EN FLUJO

el cual deberá usted desarrollar, de acuerdo con el siguiente orden:

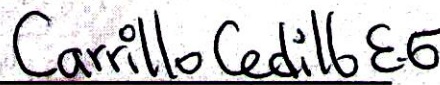
- I.- RESUMEN
- II.- INTRODUCCION
- III.- PARTE EXPERIMENTAL
- IV.- RESULTADOS
- V.- DISCUSIÓN
- VI.- CONCLUSIONES
- VII.- REFERENCIAS
- VIII.- ANEXOS

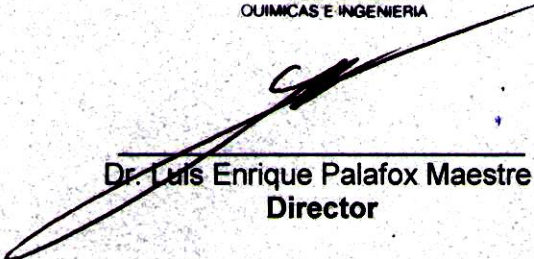
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DE BAJA CALIFORNIA



FACULTAD DE CIENCIAS
QUÍMICAS E INGENIERÍA


Dr. José Luis González Vázquez
Secretario


Dra. Eugenia Gabriela Carrillo Cedillo
Directora de Tesis


Dr. Luis Enrique Palafox Maestre
Director

CONTENIDO



Agradecimientos.....	7
Dedicatoria.....	9
Abreviaturas.....	11
Lista de figuras.....	13
Lista de tablas.....	17
1. Resumen.....	19
2. Introducción.....	20
2.1 Antecedentes.....	21
2.1.1 Importancia del agua.....	21
2.1.2 Fuentes de agua.....	22
2.1.3 Compuestos presentes en el agua.....	25
2.1.4 Contaminación en el agua.....	25
2.1.5 Desinfección de agua.....	30
2.1.6 Formaldehído.....	32
2.1.7 Regulación del formaldehído.....	36
2.1.8 Diversos métodos para determinar formaldehído.....	38
2.1.9 Principios de espectroscopia molecular	40
2.1.10 Espectroscopia de Ultravioleta-Visible.....	43
2.1.11 Métodos automáticos de análisis.....	46
2.2 Análisis de inyección en flujo.....	49
2.3 Diseño de experimentos	51
2.4 Justificación.....	51
2.5 Hipótesis.....	52
2.6 Objetivos.....	52

2.6.1	Objetivo general.....	52
2.6.2	Objetivos específicos.....	52
3.	Parte experimental.....	53
3.1	Instrumentos, reactivos, material y disoluciones.....	54
3.1.1	Instrumentos.....	54
3.1.2	Material.....	54
3.1.3	Reactivos.....	55
3.1.3	Disoluciones.....	55
3.2	Metodología.....	56
3.2.1	Reacción de Hantzsch.....	56
3.2.2	Configuración del sistema de análisis de inyección en flujo.....	56
3.2.3	Factores experimentales influyentes en el método.....	57
3.2.4	Diseño de experimentos de primer orden.....	57
3.2.5	Diseño de experimentos de segundo orden.....	58
4.	Resultados.....	60
4.1	Estancia en el laboratorio de análisis en flujo de la facultad de química, UNAM.....	61
4.2	Curva de calibración en lote	64
4.3	Sistema de análisis de inyección en flujo.....	66
4.4	Diseño de experimentos factorial 2^4	74
4.4.1	Análisis de varianza para diseño factorial 2^4	75
4.4.2	Gráficas del diseño factorial 2^4	76

4.5 Diseño de experimentos central compuesto $2^{3+\text{estrella}}$	81
4.5.1 Análisis de varianza para el diseño de experimentos central compuesto $2^{3+\text{estrella}}$	
4.5.2 Gráficas del diseño de experimentos central compuesto $2^{3+\text{estrella}}$	82
4.6 Curva de linealidad del método.....	88
4.7 Fiagrama y curvas de calibración	91
4.8 Fiagrama y curvas de calibración de agua purificada.....	94
4.9 Análisis de interferencias.....	95
5. Discusión.....	96
5.1 Análisis de varianza diseño factorial.....	97
5.2 Valores óptimos del diseño.....	97
5.3 Diseño central compuesto.....	98
5.4 Análisis de formaldehído.....	99
6. Conclusiones.....	100
7. Referencias.....	102
8. Anexos.....	107
8.1 Carta de invitación para estancia en UNAM.....	108
8.2 Constancia de aceptación en el Congreso Nacional de Química Analítica XXVII.....	109
8.3 Cartel de cuantificación espectrofotométrica de formaldehído en agua por análisis de inyección en flujo	110
8.4 Constancia y extenso de participación en el Congreso Nacional de Química Analítica XXVII.....	111

AGRADECIMIENTOS



AGRADECIMIENTOS

Agradezco en este proyecto principalmente el apoyo recibido por parte de mi directora de tesis Dra. Eugenia Gabriela Carrillo Cedillo ya que su guía y paciencia fue la base para la realización de este trabajo.

A mis asesores Dra. María del Pilar Haro Vázquez y MC. José Luis Mijangos ya que sus consejos y aportaciones enriquecieron este proyecto.

A todos los docentes que de una u otra forma participaron en este trabajo por sus conocimientos y enseñanzas transmitidos.

A la Universidad Autónoma de Baja California por aceptar el proyecto dentro del programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas e Ingeniería

A CONACYT por su aportación financiera y a la Universidad Nacional Autónoma de México por aceptar la movilidad académica bajo el marco del Convenio General de Colaboración Académica con la Universidad Autónoma de Baja California.

A mis compañeros de estudio y a todas las personas que de alguna manera participaron en la conclusión de este proyecto

DEDICATORIA



A mi familia por todo su apoyo, especialmente a mi hija que llegó para revolucionar mi vida y hacerme comprender el verdadero amor.

ABREVIATURAS



DMA: Water Framework Directive

SDWA: Ley de Agua Potable

EPA: Agencia de Protección Ambiental (USA)

CONAGUA: Comisión Nacional del Agua

SPA: Secretaria de Protección al Ambiente

Bq/L: Becquerel sobre litro

DBPs: Subproductos generados en la desinfección de agua

HCHO: Formaldehído

OMS: Organización Mundial de la Salud

FIA: Análisis por Inyección en Flujo

ΔE : Diferencia de Energía

UV-VIS: Ultravioleta-Visible

SFA: Análisis en Flujo Segmentado

DDL: 3,5-diacetil-1,4-dihidrotoluidina

rpm: Revoluciones por minuto

DCC: Diseño de Experimentos Central Compuesto

%m/m: porcentaje masa-masa

LISTA DE FIGURAS



Figura 1.- Masa de agua superficial	22
Figura 2.- Captación en roca.....	23
Figura 3.- Presa excavada.....	23
Figura 4.- Tanque lleno por agua de lluvia	24
Figura 5.- Pozo de agua	24
Figura 6.- Reacción de formación para formaldehído a partir de aminas terciarias durante el proceso de cloración	31
Figura 7.- Espectro electromagnético.....	41
Figura 8.- Dos estados energéticos de una molécula.....	43
Figura 9.- Partes de un espectrómetro.....	45
Figura 10.- Ejemplo Sistemas de SFA	48
Figura 11.- Ejemplo de un sistema FIA	50
Figura 12.- Reacción de Hantzsch.....	56
Figura 13.- Diagrama de la configuración del sistema FIA en el laboratorio de análisis en flujo de la Facultad de Química, UNAM.....	61
Figura 14.- Sistema FIA utilizado en el laboratorio de análisis en flujo de la Facultad de Química, UNAM	62
Figura 15.- Diagrama de la curva de calibración hecha en el laboratorio de análisis en flujo de la Facultad de Química, UNAM	63
Figura 16.- Curva de Calibración para formaldehído.....	64
Figura 17.- Gráfico de curva de calibración por lote.....	65
Figura 18.- Configuración de FIA	66
Figura 19.- Bomba peristáltica utilizada en el laboratorio de análisis de agua, Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería, UABC	67
Figura 20.- Válvula de selección automática utilizada en el laboratorio de análisis de agua, Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería, UABC	68

Figura 21.- Adaptador en forma de T utilizado en el laboratorio de análisis de agua, Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería, UABC	69
Figura 22.- Manta térmica donde se encuentra el reactor calentándose a 100 °C utilizado en el Laboratorio de Análisis de Agua de la Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería, UABC	70
Figura 23.- Celda de cuarzo de flujo continuo de 10 mm utilizada en el Laboratorio de Análisis de Agua de la Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería, UABC.....	71
Figura 24.- Recipiente de desecho con el complejo formado del DDL en el Laboratorio de Análisis de Agua de la Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería, UABC.....	72
Figura 25.- Sistema FIA en el en el Laboratorio de Análisis de Agua de la Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería, UABC.....	73
Figura 26.- Diagrama de Pareto para absorbancia del diseño de experimentos factorial 2^4	76
Figura 27.- Gráfica de efectos principales del diseño de experimentos 2^4	77
Figura 28.- Gráfica de superficie de respuesta temperatura-reactor del diseño de experimentos 2^4	78
Figura 29.- Gráfica de superficie de respuesta concentración de 2,4-pentanodiona volumen de inyección.....	79
Figura 30.- Gráfica de superficie de respuesta de absorbancia de acuerdo a la longitud del reactor y volumen de inyección.....	80
Figura 31.- Gráfica de efectos principales para absorbancia de DCC $2^{3+estrella}$. velocidad de bomba, pH y reactor.....	83
Figura 32.- Gráfica de superficie de respuesta de la velocidad de bomba y pH del DCC $2^{3+estrella}$	84
Figura 33.- Gráfica de superficie de respuesta pH-reactor de DCC $2^{3+estrella}$	85
Figura 34.- Gráfica de superficie de respuesta velocidad de la bomba-reactor de DCC $2^{3+estrella}$	86
Figura 35.- Gráfica de interacción para absorbancia de DCC $2^{3+estrella}$	87

Figura 36.- Fiagrama de las lecturas para determinar la linealidad del método, concentraciones de 0.5 mgL ⁻¹ hasta 101.3 mgL ⁻¹ de formaldehído.....	89
Figura 37.- Gráfica de linealidad de método a varias concentraciones.....	90
Figura 38.- Fiagrama de la curva del primer análisis.....	91
Figura 39.- Curva de calibración del primer análisis.....	91
Figura 40.- Fiagrama curva de calibración del segundo análisis.....	92
Figura 41.- Gráfica de la curva de calibración del segundo análisis.....	92
Figura 42.- Fiagrama de la curva de calibración del tercer análisis.....	93
Figura 43.- Gráfica de la curva de calibración del tercer análisis.....	93
Figura 44.- Fiagrama de curva de calibración en análisis de agua purificada.....	94
Figura 45.- Curva de calibración con agua purificada.....	94

LISTA DE TABLAS



Tabla 1.- Límites de formaldehído en diferentes textiles.....	33
Tabla 2.- Colores de la radiación visible	44
Tabla 3.- Diseño de experimentos factorial 2^4	58
Tabla 4.- Diseño central compuesto $2^{3+\text{estrella}}$	59
Tabla 5.- Concentración de formaldehído - absorbancia.....	65
Tabla 6.- Diseño de experimentos factorial 2^4	76
Tabla 7.- Análisis de Varianza para Absorbancia.....	77
Tabla 8.- Diseño central compuesto $2^{3+\text{estrella}}$ con la señal analítica.....	81
Tabla 9.- Análisis de Varianza para DCC $2^{3+\text{estrella}}$	82
Tabla 10.- Medición de formaldehído para linealidad del método.....	88
Tabla 11.- Interferencias de Cl^{-1} y Cu^{+2}	95

1. RESUMEN



El agua es una de las sustancias más importantes del planeta, cuando se llega a contaminar es a menudo la principal vía de exposición humana a los patógenos infecciosos, toxinas y contaminantes orgánicos e inorgánicos cancerígenos. El formaldehído puede entrar en el agua potable como resultado de las actividades humanas, las principales fuentes son la descarga de desechos industriales y procesos de tratamiento de agua oxidativo tales como la ozonización y cloración. El formaldehído es clasificado como carcinógeno y a bajos niveles de concentración puede causar irritación de los ojos, la nariz, la garganta y la piel. Por esta razón la cuantificación de este analito es de vital importancia para evitar la posible exposición en los seres humanos.

Existen diversos métodos para su cuantificación, pero algunos de estos métodos utilizan una mayor cantidad de reactivo generando por consiguiente gran cantidad de residuo, por esta razón este proyecto desarrolló una metodología para la cuantificación de formaldehído en agua purificada con la cual se pretende disminuir la cantidad de reactivos utilizados empleando el sistema de análisis por inyección en flujo y la reacción de Hantzsch. Esta reacción es utilizada para la determinación de formaldehído al cuantificarse la cantidad de 3,5-diacetil-1,4-dihidrotoluidina (DDL por sus siglas en inglés) formada a partir de la reacción de formaldehído con 2,4-pentanodiona en presencia de sales de amonio. Se determinaron los valores óptimos del método mediante una estrategia de diseño experimental factorial 2^4 y de composición central $2^{3+\text{estrella}}$. Este método es más rápido que el reportado en la norma oficial mexicana para agua purificada. La generación de residuo por la técnica propuesta es pequeña lo que es ambientalmente amigable, el rango lineal es más amplio va de 2 a 20 mg/L de formaldehído.

2. INTRODUCCIÓN



2.1 Antecedentes

2.1.1 La importancia del agua

El agua es una de las sustancias más importantes del planeta debido a que todas las plantas y animales deben tener agua para sobrevivir, si no hubiese agua no habría vida en la tierra. Las personas tienen diversos usos para el agua, como cocinar, bañarse, lavar la ropa y utensilios para comer, mantenimiento de casas y comunidades limpias, recreación (como piscinas), mantener las plantas vivas en los jardines y parques, entre otros diversos usos. El agua es también esencial para el sano crecimiento de los cultivos agrícolas y se utiliza en la fabricación de muchos productos. Es muy importante que el agua para consumo humano y la utilizada para otros fines sea agua limpia, esto significa que el agua debe estar libre de gérmenes, sustancias químicas y ser transparente (no turbia). El agua que es segura para consumo humano se llama agua potable y por consiguiente si no es segura para beber se considera no potable. Gérmenes y sustancias químicas causantes de enfermedades pueden encontrar camino hacia las fuentes de agua, cuando esto sucede, el agua se contamina y la gente que bebe o entra en contacto con ella a través de otros medios puede llegar a enfermarse gravemente. [1]

A lo largo de la historia ha habido muchas ocasiones en las que cientos de miles de personas han muerto debido a enfermedades causadas por gérmenes contenidos en aguas contaminadas. Una de las razones por lo cual esto ha disminuido en la actualidad es por el abastecimiento de agua en muchos países. En el suministro de agua se analizan de forma rutinaria el contenido de gérmenes o sustancias químicas que puedan contaminar el agua. Si el agua no es segura para beber, es tratada. Toda acción tomada para asegurarse que el agua es potable se llama tratamiento de agua. [1]

2.1.2 Fuentes de agua

Existen múltiples fuentes de agua, tanto naturales como artificiales, entre las cuales se mencionan las principales:

a) Agua superficial:

Las aguas superficiales continentales son todas aquellas quietas o corrientes en la superficie del suelo. Se trata de aguas que discurren por la superficie de las tierras emergidas (plataforma continental) y que, de forma general, proceden de las precipitaciones de cada cuenca. En la figura 1 se muestra una masa de agua superficial creada por la actividad humana. [2]



Figura 1.- Masa de agua superficial [2]

b) Ríos y lagos: en la ciudad o en las comunidades el suministro de agua a veces se extrae directamente de ríos o lagos cercanos. [1]

c) Zonas de captación de rocosa: a veces grandes afloramientos rocosos contienen áreas bajas en las que es atrapada agua. Estas áreas bajas son buenas presas naturales. A menudo, una pared puede ser construida para aumentar la cantidad de agua atrapada como se aprecia en la figura 2. [1]

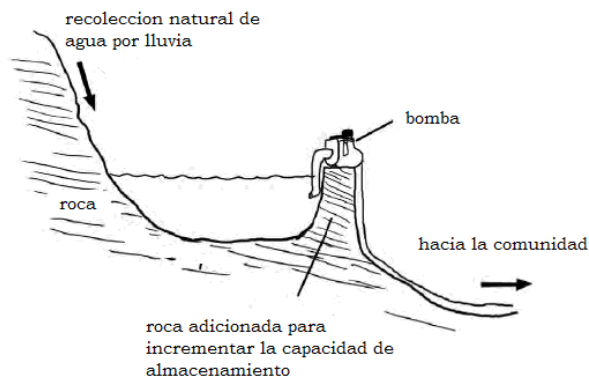


Figura 2.- Captación en roca.

- d) Presas excavadas:** son hechas sacando tierra del suelo para hacer un agujero grande poco profundo, como se muestra en la figura 3. Estas presas se colocan en el fondo de una pendiente para ayudar a la recolección de agua. Sin embargo, esto sólo se puede hacer en las áreas donde el suelo no permitirá que el agua se drene muy fácilmente a través de este; por ejemplo, en suelos arcillosos. [1]

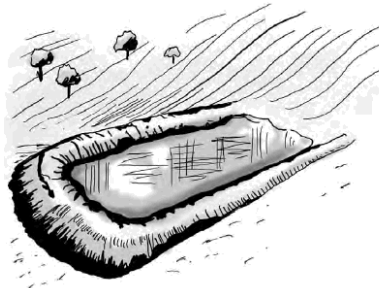


Figura 3.- Presa excavada.

- e) Tanque lleno por agua de lluvia:** En la figura 4 se muestra el agua de lluvia que cae sobre los techos de las casas se recoge a menudo utilizando la canaleta del techo pasando a través de una tubería hacia un tanque de almacenamiento. [3]

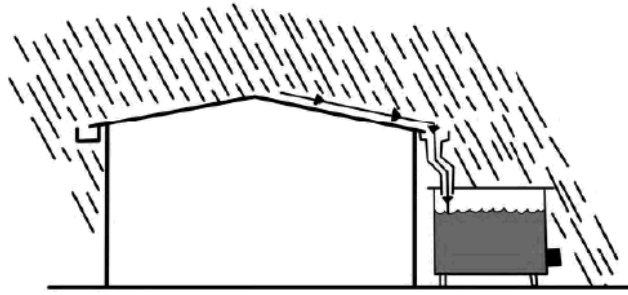


Figura 4.- Tanque lleno por agua de lluvia.

- f) Pozos:** Corresponde a una estructura hidráulica que permite alumbrar y extraer aguas que escurren por los acuíferos subterráneos a través de bombeo u otro sistema de elevación, como se muestra en la figura 5. [4]

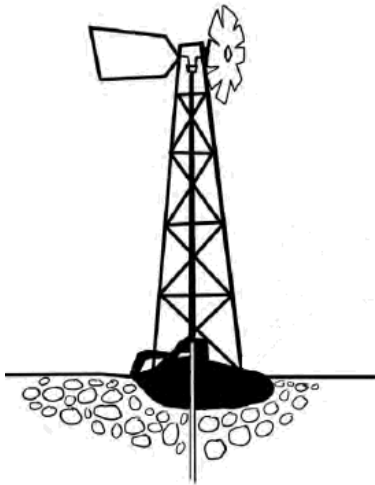


Figura 5.- Pozo de agua.

2.1.3 Compuestos presentes en el agua

La química natural del agua depende altamente de su origen hidrológico, geológico y biológico; por tal motivo las características del agua natural están altamente evaluadas por tener una potencial amenaza para la salud pública. Históricamente, agua mineral en países alrededor del mundo han sido utilizadas por su efecto terapéutico. Por ejemplo, agua mineral que se sabe contiene arsénico son usadas para propósitos médicos, también agua mineral con alto contenido de magnesio y sulfato se proveen como un laxante natural. Pero un alto contenido de arsénico en éstas, se sabe que es toxico. Justo porque el agua proviene de una fuente natural no significa que sea segura para beber. Algunos tipos de agua mineral pueden tener alto contenido de sodio, trazas de metales, sólidos disueltos o ser alcalinas. [5]

Desde 1700, los ríos han sido una extensión natural de sistemas de descarga de agua residual de municipios e industrias. Con el aumento de la población, la contaminación incremento hasta un punto que a partir de 1800, se establecieron regulaciones para el control de la contaminación. [5]

2.1.4 Contaminación en el agua

Los contaminantes son aquellos compuestos que, en determinadas concentraciones, pueden producir efectos negativos en la salud humana, al medio ambiente, dañar la infraestructura hidráulica o inhibir los procesos de tratamiento de agua residual. [6]

El agua contaminada es a menudo la principal vía de exposición humana a los patógenos infecciosos, toxinas y contaminantes orgánicos e inorgánicos cancerígenos. Los contaminantes del agua se han asociado con una amplia gama de enfermedades agudas y crónicas en todo el mundo. En las últimas décadas, el aumento de la población humana y las actividades no sólo han multiplicado la cantidad de residuos vertidos en los cuerpos de agua, sino que también introdujo sustancias emergentes como por ejemplo, productos farmacéuticos, hormonas, toxinas y patógenos. Además, como los métodos de análisis siguen mejorando,

varios estudios recientes han revelado que los agentes patógenos o las sustancias químicas emergentes (por ejemplo, virus, toxinas de algas, subproductos de la desinfección) pueden estar presentes en los cuerpos de agua natural o tratada. Estos contaminantes emergentes, que históricamente no habían sido considerados como contaminantes, se han convertido en agentes importantes que preocupan a los especialistas en salud pública e ingenieros ambientales y científicos. [7]

El agua es un recurso esencial que está siendo amenazado por la contaminación; Por lo tanto, el monitoreo de la calidad del agua se ha convertido en una cuestión de importancia vital. La Unión Europea ha creado la Water Framework Directive (WFD por sus siglas en inglés) a fin de mejorar, proteger y prevenir un mayor deterioro de la calidad del agua en toda Europa. El monitoreo preciso y frecuente de la calidad del agua permite un control más estricto de las regulaciones gubernamentales, que es un paso importante en la reducción de la contaminación del agua. Se estima que, en el agua superficial de Europa, el impacto de la contaminación causada por los vertidos industriales de sustancias tóxicas ha disminuido 70% durante los últimos 30 años. Esta reducción es el resultado de la implementación de las regulaciones gubernamentales más estrictas, tanto como el desarrollo de tecnologías más limpias. El término "agua" que se utiliza en la WFD, incluye la mayoría de los tipos de agua, es decir, agua subterránea, agua superficial y agua costera. Los cambios en la composición del agua pueden ser un indicador de contaminación o polución, por lo que el análisis de agua frecuente es imprescindible. Algunos parámetros están bajo regulación estricta debido a su riesgo para la salud humana, mientras que otros no están sujetos a la regulación aplicable, ya que sólo provocan efectos visuales o estéticos. Recientemente, la preocupación pública por la seguridad del agua ha conducido a un aumento en el uso de desinfectantes, que a su vez se ha convertido en un problema en sí, ya que se consideran cancerígenos los subproductos generados por desinfectantes. Sin embargo, la desinfección del agua es esencial para garantizar la salud pública [8]

En los Estados Unidos, el Congreso aprobó la Ley de Agua Potable (SDWA por sus siglas en inglés) en 1974 para proteger la salud pública. Esta ley ayuda a proteger las fuentes de agua y autoriza el establecimiento de normas basadas en el riesgo que los contaminantes puedan causar a la salud pública. También en 1984, dentro de esta ley se establece el exigir que los encargados del manejo de los sistemas de agua informen a los consumidores acerca de los contaminantes presentes en el agua potable, la creación de un fondo de crédito multimillonario para la infraestructura de agua potable y la promoción para la protección de las fuentes de agua (superficiales y subterráneas) potable de la contaminación. La Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA, por sus siglas en inglés) y los estados son los encargados de administrar los programas de la SDWA y con esto los Estados Unidos cuenta con uno de los suministros más fiables y seguros del mundo para agua potable. [9]

En México existen varios organismos encargados del cuidado de los recursos naturales nacionales, específicamente para el cuidado del agua, está la Comisión Nacional del Agua (CONAGUA) quien se encarga de administrar y preservar el agua nacional, con la participación de la sociedad, para lograr el uso sustentable del recurso [10]. Dentro del marco legal de nuestro país, se encuentra la ley de aguas nacionales que tiene por objeto regular la explotación, uso o aprovechamiento de dicha agua, su distribución y control, así como la preservación de su cantidad y calidad. [11]

También hay varias normas que regulan la cantidad y los contaminantes que pueden estar presentes en el agua como por ejemplo:

- NOM-002-SEMARNAT-1996, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal.

- Norma Oficial Mexicana NOM-003-SEMARNAT-1997, Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas residuales tratadas que se reúsen en servicios al público.
- NORMA Oficial Mexicana NOM-201-SSA1-2015, Productos y servicios. Agua y hielo para consumo humano, envasados y a granel. Especificaciones sanitarias.
- Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, Salud ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización.
- Norma Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996, Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. [12]

En el estado de Baja California, la Secretaría de Protección al Ambiente (SPA) es la institución encargada de formular y aplicar la política ambiental. Específicamente para la calidad de agua en la región, el “**Reglamento de la Ley del Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente del Estado de Baja California en Materia de Prevención y Control de la Contaminación del Agua, el Suelo y la Atmósfera**”, es el encargado de monitorear la calidad y contaminantes presentes en el agua.[13]

Aspectos microbiológicos

La garantía de la inocuidad microbiana en el abastecimiento de agua de consumo se basa en la aplicación, desde la cuenca de captación al consumidor, de barreras múltiples para evitar la contaminación del agua de consumo o para reducirla a niveles que no sean perjudiciales para la salud. La seguridad del agua se mejora mediante la implantación de barreras múltiples, como la protección de los recursos hídricos, la selección y aplicación correctas de una serie de operaciones de tratamiento, y la gestión de los sistemas de distribución (por tuberías o de otro tipo) para mantener y proteger la calidad del agua tratada. La estrategia preferida es un sistema de gestión que hace hincapié en la prevención o reducción de la entrada de

patógenos a los recursos hídricos y que reduce la dependencia en las operaciones de tratamiento para la eliminación de patógenos. [14]

Aspectos químicos

Los riesgos para la salud asociados a los componentes químicos del agua de consumo son distintos de los asociados a la contaminación microbiana y se deben principalmente a la capacidad de los componentes químicos de producir efectos adversos sobre la salud tras periodos de exposición prolongados. Pocos componentes químicos del agua pueden ocasionar problemas de salud como resultado de una exposición única, excepto en el caso de una contaminación masiva accidental de una fuente de abastecimiento de agua de consumo. Además, la experiencia demuestra que en muchos incidentes de este tipo, aunque no en todos, el agua se hace imbebible, por su gusto, olor o aspecto inaceptables. [14]

Aspectos radiológicos

También debe tenerse en cuenta el riesgo para la salud asociado a la presencia en el agua de consumo de radionúcleidos de origen natural, aunque su contribución a la exposición total de radionúcleidos es muy pequeña en circunstancias normales. No se fijan valores de referencia formales para radionúclidos individuales en agua de consumo, sino que se utiliza un sistema basado en el análisis de la radiactividad alfa total y beta total en el agua de consumo. En la norma oficial mexicana, NOM-127-SSA1-1994, establece los límites permisibles para la radiactividad alfa global de 0.56 Bq/L y para la radiactividad alfa global de 1.85 Bq/L. Aunque la detección de niveles de radiactividad superiores a los umbrales de selección no indica que exista un riesgo inmediato para la salud, debe impulsar una investigación adicional para determinar qué radionúcleidos son responsables de la radiactividad y los posibles riesgos existentes, teniendo en cuenta las circunstancias locales. [14]

Aspectos relativos a la aceptabilidad

Los consumidores evalúan la calidad del agua de consumo basándose principalmente en sus sentidos, debido a que los componentes microbianos, químicos y físicos del agua pueden afectar su aspecto, olor y sabor. Ya que el agua no debe presentar sabores u olores que pudieran resultar desagradables para la mayoría de ellos. Aunque es posible que estas sustancias no produzcan ningún efecto directo sobre la salud, los consumidores pueden considerar que el agua muy turbia, con mucho color, o que tiene un sabor u olor desagradable es insalubre y rechazarla. En casos extremos, los consumidores pueden evitar consumir agua que es inocua pero inaceptable desde el punto de vista estético, y consumir en cambio agua de otras fuentes cuyo aspecto sea más agradable pero que puede ser insalubre. Es, por consiguiente, sensato conocer las percepciones del consumidor y tener en cuenta, además de los valores de referencia relacionados con efectos sobre la salud, los criterios estéticos (color, turbidez, olor y sabor) al evaluar sistemas de abastecimiento de agua de consumo. Los cambios en el aspecto, olor y sabor del agua de consumo de un sistema de abastecimiento con respecto a sus características organolépticas normales pueden señalar cambios en la calidad del agua bruta o cruda (sin tratar) de la fuente o deficiencias en las operaciones de tratamiento, y deben investigarse. [14]

2.1.5 Desinfección de agua

La desinfección del agua se ha utilizado desde principios del siglo XX para mejorar la calidad higiénica del agua potable, mediante la eliminación de bacterias patógenas transmitidas por el agua. El cloro es un desinfectante ampliamente utilizado para este fin, en virtud de una eficacia extremadamente alta y un costo relativamente bajo. Sin embargo, estudios realizados en la década de 1970 revelaron que la desinfección por cloración genera subproductos potencialmente dañinos. El agua potable con frecuencia contiene los siguientes tipos de subproductos de desinfección:

- Trihalometanos (THM)
- Ácidos haloacéticos (HAA)
- Haloacetoneitrilos (Hans)
- Halocetonas (HKS),
- Tricloronitrometano (cloropicrina, CP),
- Trichloroacetaldehído
- N-nitrosaminas
- Aldehídos
- Ácidos carboxílicos

Durante el proceso de cloración se utiliza el compuesto dióxido de cloro (ClO_2) o cloramina (NH_2Cl) como desinfectantes. Estudios recientes afirman que el uso de cloraminas aumenta la concentración de aldehídos presentes en el agua, un ejemplo de esto es la reacción mostrada en la figura 6, [15] donde se representa la formación de formaldehído como subproducto. [16]

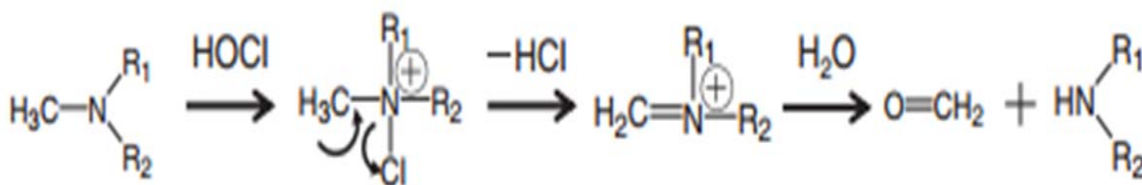


Figura 6.- Reacción de formación para formaldehído a partir de aminas terciarias durante el proceso de cloración.

El uso de productos químicos desinfectantes en el tratamiento del agua genera, como se mencionó anteriormente, subproductos; no obstante, los riesgos para la salud que ocasionan estos subproductos son extremadamente pequeños en comparación con los asociados a una desinfección insuficiente, y es importante que el intento de controlar la concentración de estos subproductos no limite la eficacia de

la desinfección [14]. En resumen, los contaminantes presentes en el agua se pueden clasificar como [17]:

- Microorganismos
- Desinfectantes
- Subproductos de desinfección
- Productos químicos inorgánicos
- Productos químicos orgánicos
- Los radionucleidos

Como se mencionó anteriormente, el agua es un recurso esencial para el planeta y estudiar los contaminantes presentes en esta sustancia es de gran interés. Algunos de estos contaminantes pueden provocar daño a la salud a bajas concentraciones, un ejemplo de este tipo de contaminante es el formaldehído, del cual hablaremos a continuación.

2.1.6 Formaldehído

El compuesto orgánico, formaldehído, es el aldehído más simple [18]. Es gaseoso con un olor desagradable, cuya fórmula molecular es CH_2O , de peso molecular igual a 30.03 g/mol, incoloro, totalmente soluble en agua con una densidad relativa de 1.09 g/cm³ a 25 °C, con un pH: 2.8 a 4 a 20 °C [19]. Se conoce también como metanal, óxido de metileno, oximetileno, aldehído metílico y oxometano. El formaldehído puede reaccionar con muchas sustancias químicas, y a temperaturas muy altas se degradará a metanol (alcohol de madera) y monóxido de carbono. Nuestros cuerpos producen cantidades pequeñas de formaldehído en forma natural como parte del metabolismo diario normal; estas cantidades pequeñas no son perjudiciales. También se puede encontrar formaldehído en el aire que respiramos en el hogar y el trabajo, en los alimentos que comemos y en algunos productos que usamos en la piel. [20]

Fue sintetizado por primera vez en 1855, es un producto químico base muy importante, con una producción mundial superior a 21 millones de toneladas. La mayoría se vende como una solución acuosa (37%) [21]. Dentro de las aplicaciones industriales se encuentran las siguientes:

a) Textiles

La resina de urea-formaldehído se ha utilizado durante muchos años en la industria textil, para hacer que las telas sean más resistentes a las arrugas o manchas. El formaldehído puede causar varias reacciones alérgicas, por lo tanto, cada país establece un límite para el contenido de formaldehído en los productos textiles, por ejemplo en Japón, el contenido de formaldehído de productos textiles para bebés de hasta 24 meses debe ser inferior a $16 \mu\text{g g}^{-1}$ (por ejemplo, pañales, cubierta del pañal, babero, sombrero, ropa de cama, ropa interior, ropa de dormir, guantes, calcetines, ropa intermedia, exterior prendas de vestir), y menos de $75 \mu\text{g g}^{-1}$ en tejidos para otros (por ejemplo, ropa interior, cobijas, guantes, calcetines). Sin embargo, los productos textiles son a menudo retirados del mercado debido a excesivo contenido de formaldehído, lo que sugiere la necesidad de un método mejorado de la medición en el lugar durante la producción. [22]

También los textiles son a menudo finalizados con productos químicos que contienen formaldehído para que puedan proporcionar resistencia a las arrugas, retardante de llama y estabilidad dimensional. En China, los límites de formaldehído en diferentes textiles se han establecido dependiendo el grado de contacto con la piel como se muestra la Tabla 1. [23]

Tabla 1 Límites de formaldehído en diferentes textiles

Tipo de textil	Contenido máximo permisible formaldehído (mg kg^{-1})
Textiles para infantes y bebes	≤ 20
Textiles de contacto directo en la piel	≤ 75
Textiles de no contacto directo en la piel	≤ 300

Recientemente, algunos países fomentan la producción de "textil verde", que no tiene colorantes, blanqueadores y acabados de formaldehído [23]. El método con acetilacetona a menudo se utiliza para medir el formaldehído emitido por los textiles de acuerdo a la norma ISO 14184-1: 2011 (rango de detección de 16 mg kg^{-1} hasta 3500 mg kg^{-1}) a nivel internacional, y la norma JIS-L1041 en Japón, que proporciona un funcionamiento sencillo, con alta sensibilidad y reproducibilidad. [22]

b) Fármacos

El formaldehído es una impureza residual común en muchos excipientes como polisorbato, povidona y polietilenglicol 300. La presencia de esta impureza potencialmente puede disminuir la estabilidad de las sustancias farmacológicas mediante la reacción con el grupo amino y es conocido por causar problemas de liberación de drogas. El formaldehído es susceptible a la oxidación y es parcialmente convierte en ácido fórmico en contacto con el aire. [24]

c) Alimentos

En mariscos y crustáceos se produce post-mortem a partir de la reducción enzimática de trimetilamina-N-óxido (OTMA, por sus siglas en inglés), formaldehído y dimetilamina. El formaldehído se acumula durante el almacenamiento congelado, reacciona con la proteína y, posteriormente, provoca desnaturalización de las proteínas. La contaminación química en los alimentos puede incluir sustancias tóxicas naturales como las micotoxinas, contaminantes ambientales (como el mercurio y el plomo) y sustancias de origen natural. Entre ellos, se ha prestado gran atención hacia aldehídos tóxicos volátiles como el formaldehído. Debido a esto las tendencias recientes en la producción y distribución mundial de alimentos están creando una demanda creciente de investigaciones de seguridad alimentaria con el fin de garantizar un suministro mundial de alimentos más seguros. [25]

d) Cosméticos

Hay diversos productos en el mercado para modificar la forma del cabello de rizado a liso, algunos de los productos más populares son los champús y acondicionadores especializados, bálsamos, geles y aerosoles; éstos son generalmente satisfactorios para el uso diario. Para que el cabello dure liso por varios días, se utilizan productos químicos que rompen los lazos del cabello liberando los rizos para facilitar que el cabello permanezca en un estilo suave. En consecuencia, los productos más populares son el reacondicionamiento térmico permanente utilizando el formaldehído, para romper los enlaces del cabello de forma permanente, lo que obliga al cabello a permanecer recto y suave hasta que el nuevo cabello crece. [26]

En Europa, Canadá y Australia el formaldehído está permitido para el uso en productos de cuidado personal en los cosméticos no orales, como conservante. De ello se desprende que los productos de cabello alisado que se van a someter a convección forzada (por ejemplo, secado por soplado) o de calentamiento (por ejemplo el planchado plano), procesos que causan vapores con formaldehído, no se les permite contener más de 0.2%. Los productos que contienen >0.05% formaldehído debe ser etiquetado "**contiene formaldehído**". Estos límites se expresan como "**libre de formaldehído**" o "**calculado como formaldehído**". [26]

La US Cosmetic Ingredient Review (CIR por sus siglas en inglés) sugiere que el formaldehído es seguro para su uso en productos de cuidado personal, siempre que se formulen para asegurar el uso de la concentración efectiva mínima, pero en ningún caso la concentración de formalina (disolución de formaldehído $\approx 37\%$) debe exceder 0.2% (m/m), que sería 0.074% (m/m) calculado como formaldehído. Los análisis realizados en Alemania han encontrado concentraciones de formaldehído que van desde 0.42% a 5.83% (m/m) en 7 de 10 productos para alaciar el cabello utilizados en este país y por otra parte la Oregón Occupational Safety and Health Administration (OSHA por sus siglas en inglés) determino las concentraciones de

formaldehído en 105 productos para alaciar el cabello de 54 salones, encontrando concentraciones medias que oscilan entre el 1.2% y el 8.8 % (m/m). [26]

e) Combustibles

En algunas partes del mundo la búsqueda de combustibles renovables es un área muy activa de investigación y los candidatos predominantes son los combustibles oxigenados como el etanol y el biodiesel. Esto se debe a una nueva comprensión del problema del calentamiento global y el deseo de reducir tanto el tamaño de la economía basada en el carbono y la dependencia del petróleo de Oriente Medio. [27]

En los EE.UU., la determinación de las concentraciones ambientales de compuestos de carbonilo es un requisito del 40 CFR (Código de Regulaciones Federales), Parte 58, Subparte E, programas mejorados de supervisión de red de ozono (US-EPA, 1993). Una preocupación respecto al uso de alcoholes en la gasolina reformulada es por el aumento de las concentraciones de aldehídos en la atmósfera. Los aldehídos son componentes importantes de la química atmosférica. Pueden formarse a partir de la degradación fotoquímica de compuestos orgánicos y se emiten como contaminantes primarios principalmente por diésel y por vehículos ligeros. Los tres principales reacciones de degradación de los aldehídos en la atmósfera son a través de la fotólisis, reacción de radicales $[\text{OH}]^{-1}$, y la reacción radical $[\text{NO}_3]^{-1}$ (en menor medida). [27]

2.1.7 Regulación del formaldehído

A principios de 1980, se inició el debate con respecto a una posible regulación de la sustancia. El formaldehído es desfavorable para nuestra salud porque a bajos niveles de concentración puede causar irritación de los ojos, la nariz, la garganta y la piel. Además, las personas con asma pueden ser más sensibles a los efectos del formaldehído inhalado. Por lo tanto, el formaldehído es una de las sustancias analíticamente interesantes en medio acuático y aire como un contaminante

ambiental. Aunque el formaldehído es un gas a temperatura ambiente, es fácilmente soluble en agua. La administración oral de grandes cantidades de formaldehído puede causar dolor severo, vómitos, coma y posible muerte. [28]

La deposición atmosférica es una fuente significativa de HCHO en los sistemas acuáticos, ya que se espera que las concentraciones en el agua de lluvia a pueda ser de hasta tres órdenes de magnitud mayor que en el agua de superficie. [29]

Spengler y Sexton (1983) identificaron al formaldehído como uno de los contaminantes principales del aire interior. Uno de los primeros niveles que dieron la pauta para el aire interior se estableció en Alemania en 1977 como 0.1 ppm (= 0.125 mg/m³ en condiciones atmosféricas normales). La Organización Mundial de la Salud (OMS) comenzó en 1983 a tratar al formaldehído como un contaminante de interior y en 1987 se publicó un nivel de referencia interior de 0.1 mg/m³ (0.08 ppm). [21]

La Agencia Internacional para la Investigación sobre el Cáncer (IARC) clasifica al formaldehído como carcinógeno humano (Grupo 1) en 2004. El Grupo de Trabajo Especial Alemán Ad Hoc confirmó el nivel de referencia de formaldehído en interiores es de 0.1 ppm en 2006 como una concentración segura en cuanto a los efectos cancerígenos del formaldehído en el organismo humano. La OMS también confirmó su valor de referencia para el formaldehído como 0.1 mg/m³ en el año 2010. Wolkoff y Nielsen (2010) revisaron el reporte de la OMS a fondo y consideran que para una calidad del aire, que tenga formaldehído en una concentración superior a 0.1 mg/m³, deberá tener una protección contra la irritación sensorial aguda y crónica de las vías respiratorias en la población general. [21]

La Comisión Europea clasifica al formaldehído como carcinógeno 1B y mutágeno 2, el 5 de junio de 2014 en la ordenanza de la UE 605/2014. Categoría 1B indica que el efecto cancerígeno se ha demostrado en ensayos con animales y es probable para los seres humanos. La reclasificación se traduce en una serie de consecuencias en función de la legislación nacional. Por ejemplo, en Alemania, la suma de las

sustancias cancerígenas en el aire de salida de las plantas industriales se limita a una concentración en masa de 1 mg/m^3 . Hasta ahora, el formaldehído ha pertenecido a la categoría de sustancias orgánicas con un valor de suma total de 20 mg/m^3 . Con los años, una serie de autoridades nacionales han reevaluado sus valores de referencia de aire interior y, posteriormente, la intención de estar de acuerdo con la recomendación de la OMS de 0.1 mg/m^3 . [21]

En Japón, la concentración máxima de formaldehído, que está permitida en el agua purificada, es de 80 ppb ($2.7 \text{ } \mu\text{M}$) de acuerdo a Qiong Li et al, 2007 [18]. De acuerdo a Nobutoshi Kiba et al, 1999 menciona que la Organización Mundial de la Salud (WHO por sus siglas en inglés) acepta el valor de 0.9 mg/L . [48]

2.1.8 Diversos métodos para determinar formaldehído

El formaldehído puede entrar en el agua potable como resultado de las actividades humanas, las principales fuentes son la descarga de desechos industriales y procesos de tratamiento oxidativo de agua tales como la ozonización y cloración. Debido a la influencia de HCHO en la naturaleza y el cuerpo humano, se han propuesto una serie de métodos analíticos, principalmente para cuantificarlo en bajas concentraciones [18]. Algunos ejemplos son los siguientes:

- a) En 2005 Piyanete Sritharathikhun et al, realizaron la determinación de trazas de formaldehído en el aire mediante el uso de análisis por inyección en flujo (FIA) acoplado con una celda denominada “cromatomembrana con tres agujeros” se cuantifico mediante el uso de espectrofotometría y fluorescencia; la reacción involucrada utilizaba una mezcla de acetilacetona y acetato de amonio a pH 5.6 a 5.8. El límite de detección obtenido para formaldehído en la disolución absorbente fue 0.6 ppb y 0.2 ppb , por método espectrofotométrico y fluorométrico, respectivamente y para una muestra de aire de 40 mL fue de 0.05 and 0.03 ppb (v/v) para cada metodología analítica. [30]

- b) Chia-Yen Lee et al, en 2007, desarrollaron un sensor para detectar el formaldehído en fase gaseosa basado en una microestructura de nitruro de silicio suspendido con un microelectrodo de platino. Cuando el formaldehído está presente en el ambiente, se crea una oxidación en la película de NiO. Esta oxidación provoca un cambio en la conductividad eléctrica de la película NiO. La concentración de formaldehído se determina entonces a partir del cambio en la resistencia medida. Los resultados experimentales muestran que los tamaños de grano sub-micrométrico de la película delgada de óxido por pulverización catódica producen un alto grado de sensibilidad ($0.33 \Omega \text{ ppm}^{-1}$), un tiempo de respuesta rápido (13.2 s) y la detección es menor a 0.8 ppm, un tiempo rápido de recuperación (40.0 s) y una alta selectividad en un amplio intervalo de concentraciones de formaldehído, las interferencias estudiadas fueron: acetona, etanol y metanol. [31]
- c) Pin Lv et al, en 2008 fabrico un microsensor para medir el formaldehído en fase gaseosa es en una micro-placa calefactora con tecnología de micromecanizado. El nanomaterial es un monómero policristalino de SnO_2 -NiO sintetizado por un método químico de co-precipitación. El microsensor de muestra una buena estabilidad, bajo consumo de energía (180 mW) a una temperatura de funcionamiento de 300 °C), y alta selectividad. La presencia de gases tales como: alcohol, tolueno, α -pineno y acetona causan interferencia. El microsensor puede detectar 0.06 ppm de formaldehído, que es el límite de exposición en interiores para formaldehído de acuerdo a la Agencia de Protección del Medio Ambiente en China. [28]
- d) Wei Ren et al, en 2015 desarrollaron un sensor de gases para medir trazas de formaldehído, utilizando una onda continua termoeléctricamente refrigerado y un láser con retroalimentación distribuida de interbanda en cascada a 3.6 μm . la Espectroscopia de modulación de longitud de onda se utiliza para detectar el segundo espectro armónico de una fuerte característica de absorción de

formaldehído centrada en 2778.5 cm^{-1} (3599 nm) en su banda de vibración fundamental. Un límite de detección de 6 ppb a una presión de gas de 200 torr se consiguió con un tiempo de adquisición de datos de 1 s. [33]

- e) Baoli Dong et al, en 2016 realizaron una derivatización de formaldehído con la 2-amino-6-(piperazin-1-il)-1H-benzo de isoquinolina-1,3(2H)-diona (NPZ) el cual fue medido por fluorimetría. En comparación con los otros reactivos de derivatización fluorimétricos, NPZ posee una marcada ventaja sobre el consumo de tiempo. Tras la adición de formaldehído, NPZ mostró una mejora de fluorescencia a temperatura ambiente en 4 minutos, presenta dos bandas de absorción a 256 nm y 382 nm, la longitud de excitación es a 380 nm y la longitud de emisión es a 512 nm. El rango lineal está entre 0 - 1.6 mM con un coeficiente de correlación lineal de 0.9970. El límite de detección de formaldehído es de 0.25 ppm. [32]

2.1.9 Principios de espectroscopia molecular

Radiación electromagnética

La radiación electromagnética es una clase de energía que se transmite por el espacio a enormes velocidades. Adopta muchas formas, siendo las más fácilmente reconocibles la luz y el calor radiante. Muchas de las propiedades de la radiación electromagnética se describen adecuadamente con un modelo clásico de onda sinusoidal, que utiliza parámetros como longitud de onda, frecuencia, velocidad y amplitud. Pero el modelo ondulatorio falla al intentar explicar los fenómenos relacionados con la absorción o la emisión de energía radiante. Para comprender estos procesos hay que recurrir al modelo corpuscular en el que la radiación electromagnética se contempla como un flujo de partículas discretas o paquetes ondulatorios de energía llamados fotones. [34]

Cada fotón posee una cantidad de energía llamada cuánto. En 1900, el físico alemán Max Planck propuso que la energía de un fotón (E) era directamente proporcional a su frecuencia (ν): $E = h\nu$. [35]

Históricamente, el termino espectroscopia se refería a la rama de la ciencia en la que la luz, o radiación visible se descomponía en sus longitudes de onda componentes, originándose así espectros, que se usaban para estudios teóricos de la estructura de la materia o para análisis cualitativos y cuantitativos. Sin embargo con el paso del tiempo se amplió para incluir la utilización de no solo la luz sino que también de otros tipos de radiación electromagnética. [34]

El intervalo de energías fotónicas es llamado espectro electromagnético, mostrado en la figura 7. La luz visible ocupa una región muy pequeña del espectro electromagnético. Se caracteriza por longitudes de onda de 400 nm (violeta) a 800 nm (rojo). [35]

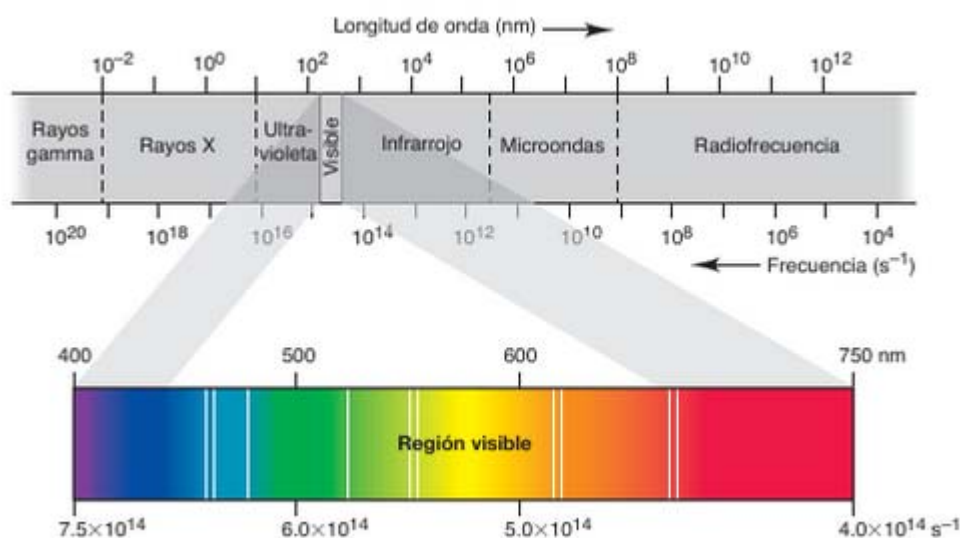


Figura 7.- Espectro electromagnético.

Cuando examinamos el espectro electromagnético hay que tener en cuenta las dos siguientes relaciones:

1. La frecuencia es inversamente proporcional a la longitud de onda, cuanto mayor es la frecuencia más corta es la longitud de onda.
2. La energía es directamente proporcional a la frecuencia, la radiación electromagnética de mayor frecuencia posee más energía que la de menor frecuencia.

Los rayos gamma y los rayos X son flujos de fotones de muy alta energía. Las ondas radio (radiofrecuencia) son de energía relativamente baja. La radiación ultravioleta es de mayor energía que el extremo violeta de la luz visible. La radiación infrarroja es de menor energía que el extremo rojo de la luz visible. Cuando una molécula es expuesta a la radiación electromagnética, puede absorber un fotón, incrementando su energía en una cantidad igual a la energía de un fotón. Las moléculas son muy selectivas respecto a las frecuencias que absorben. Solo fotones de ciertas frecuencias específicas son absorbidos por una molécula. Las energías fotónicas particulares absorbidas dependen de la estructura molecular y se miden con instrumentos llamados espectrómetros. Los datos obtenidos son indicadores muy sensibles de la estructura molecular. [35]

Estados de energía cuantizados

Lo que determina que un fotón sea absorbido por una molécula es que la energía del fotón sea igual a la diferencia de energía entre dos estados, el estado basal y el estado excitado, como estados de espín nuclear (RMN), vibraciones (IR) o electrónicos (UV-VIS). En espectroscopia molecular, lo que interesa es la transferencia de energía de un fotón a una molécula. Considere por ejemplo dos estados de energía de una molécula designados como E_1 y E_2 como se muestra en la figura 8. La diferencia de energía entre ellos es igual que $E_1 - E_2$ o ΔE . Las moléculas se encuentran más en el estado de menor energía (E_1) que en estado de

mayor energía (E_2). La excitación de una molécula de un estado menor a uno mayor requiere de la adición de un incremento de energía igual a ΔE . Por lo tanto, cuando la radiación electromagnética incide sobre una molécula, solo la frecuencia cuya energía correspondiente es igual a ΔE es absorbida. [35]

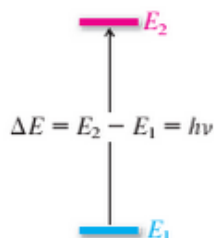


Figura 8.- Dos estados energéticos de una molécula.

2.1.10 Espectroscopia de Ultravioleta- Visible

La espectroscopia de UV-VIS depende de transiciones entre niveles de energía electrónica, para identificar sistemas de electrones π conjugados. Energías mucho mayores separan los estados electrónicos de los estados vibraciones. La energía requerida para promover un electrón de un estado electrónico al siguiente se encuentra en el intervalo visible y ultravioleta del espectro electromagnético. Por lo general se identifica la radiación en el intervalo UV-VIS por su longitud de onda en nanómetros. La luz visible corresponde de 400 a 800 nm y a la luz ultravioleta le corresponde el intervalo de 200 a 400 nm. [35]

Si un haz de luz blanca pasa a través de una celda de vidrio que ha sido llenada con un líquido, la radiación emergente es de menor potencia que la radiación que entra. La disminución en la potencia es por lo general de diferente grado para los distintos colores. Esta pérdida se debe en parte a las reflexiones en la superficie y en parte a la difusión provocada por cualquiera de las partículas en suspensión que se encuentren en el fluido; en cambio, en los líquidos claros, el fenómeno ocurre debido a la absorción de la energía radiante por el líquido. Si la energía absorbida es mayor para algunas longitudes de onda del visible que para otras, el haz emergente

aparecerá coloreado. La tabla 2 proporciona un aproximado de las longitudes de onda de las bandas designadas con los colores comunes, junto con sus colores complementarios. El color aparente de la solución es siempre el complemento del color absorbido. De modo que si una disolución que absorba en la región del azul, aparecerá como amarilla; la que absorbe en el verde aparecerá como morada, etcétera. [36]

Tabla 2.- Colores de la radiación visible

Rango aproximado de longitud de onda en nm	Color	Color Complementario
400-465	Violeta	Verde-Amarillo
465-482	Azul	Amarillo
482-487	Azul Verdoso	Naranja
487-493	Azul Verde	Rojo-Naranja
493-498	Verde Azuloso	Rojo
498-530	Verde	Rojo-Purpura
530-559	Verde Amarillento	Purpura-Rojizo
559-571	Amarillo-Verde	Purpura
571-576	Amarillo Verdoso	Violeta
576-580	Amarillo	Azul
580-587	Naranja Amarillento	Azul
587-597	Naranja	Azul Verdoso
597-617	Naranja Rojizo	Azul-Verde
617-780	Rojo	Azul-Verde

Espectrómetros

En la mayoría de los espectros de UV-VIS, la absorción es bastante ancha y con frecuencia se habla de ella como una banda, en lugar de pico o señal. La longitud de onda en un máximo de absorción se conoce como longitud de onda máxima y se representa por: $\lambda_{\max}$, las bandas de UV-VIS se caracterizan por su absorbancia (A), la cual sirve para medir la radiación que es absorbida cuando pasa a través de la muestra. [35]

De manera básica, un espectrómetro consiste en una fuente de radiación, un compartimiento que contiene la muestra a través de la cual pasa la radiación, y un detector, en la figura 9 se representa las partes de un espectrómetro más a detalle [37]. La frecuencia de radiación varía de forma continua, y su intensidad en el detector se compara con la de la fuente. Cuando se alcanza la frecuencia en la cual la muestra absorbe radiación, en el detector se observa una disminución en la intensidad. La relación entre la frecuencia y la absorción se traza gráficamente como un espectro, el cual consta de una serie de señales (también llamados picos) en frecuencias características. [35]

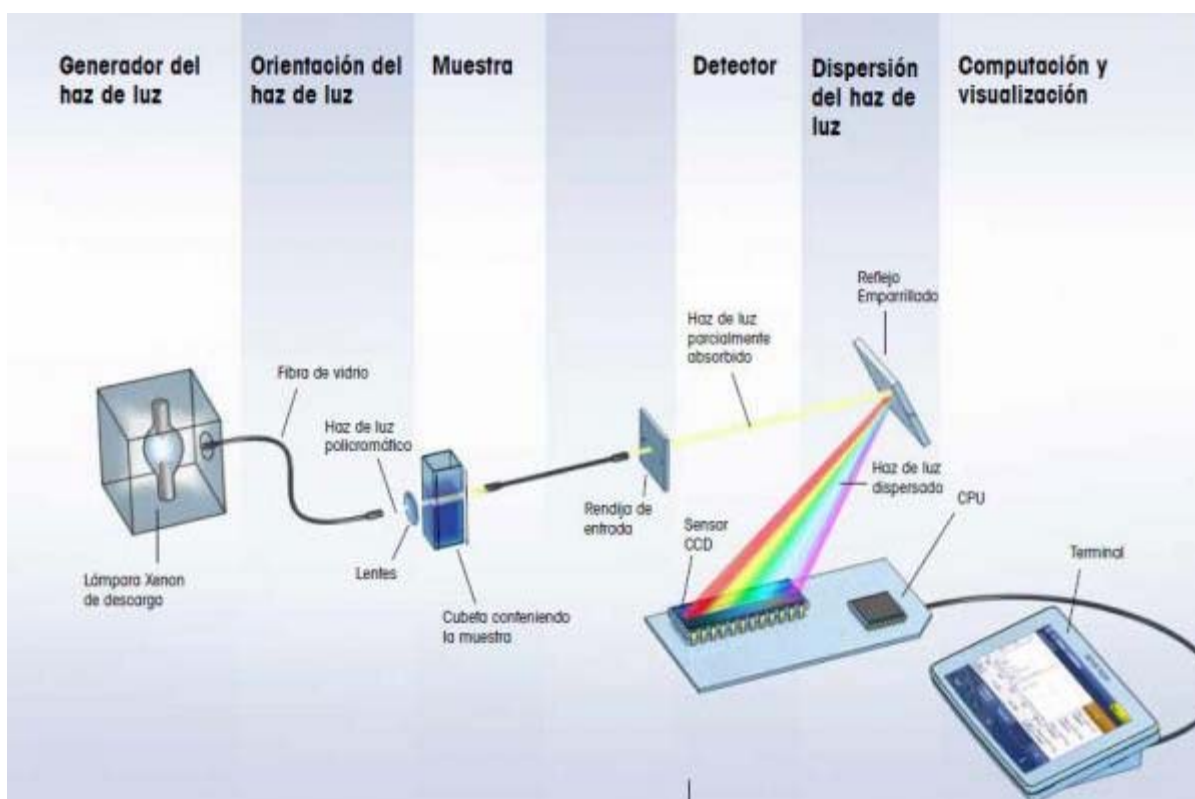


Figura 9.- Partes de un espectrómetro.

2.1.11 Métodos automáticos de análisis

Los avances en ciencia y tecnología han suscitado una creciente demanda de análisis de control planteando nuevos retos a la química analítica, tales como la necesidad de desarrollar nuevos métodos que presenten mayor selectividad y sensibilidad posible, así como menor costo en el uso de reactivos y muestras, y que además sean sencillos, rápidos y respetuosos con el medio ambiente. Debido a esta necesidad surgen los sistemas automáticos de análisis en flujo. En función de cómo ocurre el proceso, los métodos automáticos se clasifican en continuos y discontinuos, encontrándose en algunas ocasiones una combinación de ambos. [38]

Automatización en las mediciones

Los servicios del químico analítico aumentan constantemente a medida que se desarrollan más y mejores pruebas analíticas y laboratorios clínicos. Con frecuencia, el analista debe manejar una gran cantidad de muestras, procesar inmensas cantidades de datos, o ambas cosas. Hay instrumentos que hacen muchas o todas las etapas de un análisis, lo que aumenta de manera considerable la capacidad del laboratorio. Los datos generados a menudo se pueden procesar mejor mediante técnicas computarizadas y las computadoras incluso se pueden conectar a los instrumentos analíticos. Un tipo muy importante de automatización es el control del proceso cuando se vigila el progreso de un proceso en una planta industrial en tiempo real (es decir, en línea) y se alimenta con información analítica continua a los sistemas de control que mantienen el proceso en las condiciones predeterminadas. [39]

Principios de automatización

Hay dos tipos básicos de equipos para automatización:

- Dispositivos automáticos: estos hacen operaciones específicas en determinados puntos del análisis, con frecuencia en el paso de medición. [39]
- Dispositivos automatizados: son los que controlan y regulan un proceso sin la intervención humana; lo hacen mediante aparatos mecánicos y electrónicos regulados por retroalimentación de la información desde uno o varios sensores. [39]

Instrumentos automáticos

Los instrumentos automáticos no son aparatos de control por retroalimentación, sino que están diseñados para automatizar uno o más pasos en los análisis. Pretenden analizar varias muestras, ya sea para uno o varios analitos. Los instrumentos automáticos hacen una o más de las operaciones siguientes:

1. Toma de muestra(por ejemplo, de un recipiente pequeño en un plato giratorio o en línea de montaje)
2. Dosificación de la muestra
3. Dilución y adición de reactivo
4. Incubación
5. Colocación de la muestra que ya reacciona en el sistema detector
6. Lectura y registro de datos
7. Procesamiento de los datos (corrección por blancos y por curvas de calibración no lineales; cálculo de promedios o precisiones; correlación con el número de muestras, etc.). [39]

Todos los instrumentos automáticos son "discretos" en la terminología de analizadores automatizados del proceso; eso quiere decir que analizan muestras discretas individuales. Se pueden clasificar como sigue: [39]

1. Instrumentos de muestreo discreto. En el muestreo discreto, cada muestra reacciona (y en general es medida) en una celda o cámara separada. Estas muestras se pueden analizar una tras otra o en paralelo. [35]
2. Instrumentos muestreadores de flujo continuo. En el muestreo de flujo continuo las muestras pasan secuencial y continuamente por un tubo; quizás estén separadas por burbujas de aire. Cada una se mezcla en forma secuencial con reactivos, en el mismo tubo y en el mismo punto, para entonces pasar en forma secuencial a un detector. [35]

Los muestreadores discretos tienen la ventaja de minimizar o evitar las contaminaciones cruzadas entre las muestras, aunque los instrumentos de flujo continuo requieren menos manipulaciones muy precisas. [35]

La necesidad de considerar seriamente el desarrollo de métodos automáticos de análisis surgió en la década de 1950, cuando las pruebas clínicas comenzaron a ser cada vez más utilizadas para fines de diagnóstico en medicina. Para cumplir con estas demandas crecientes de análisis, Skeggs desarrolló el análisis en flujo segmentado (SFA, por sus siglas en inglés) como se muestra en la figura 10, lo que proporcionó no sólo aumentado sustancialmente el rendimiento, sino también un ahorro sustancial en las muestras y reactivos. SFA sentó las bases de las técnicas de flujo modernas. [38]

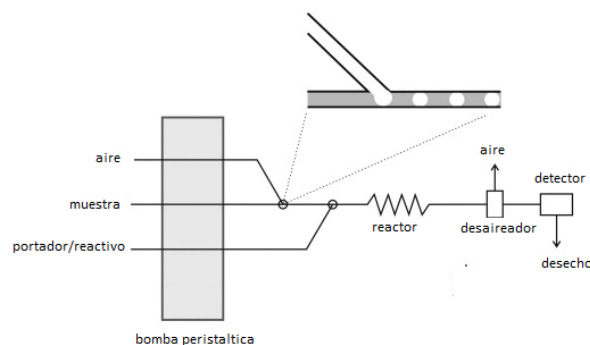


Figura 10.- Ejemplo Sistemas de SFA.

2.2 Análisis por inyección en flujo

Análisis por inyección en flujo (FIA) fue descrito por primera vez por Ruzicka y Hansen en Dinamarca y Stewart y compañeros de trabajo en los Estados Unidos a mediados de 1970. FIA es una técnica popular, simple, rápida y versátil con una posición bien establecida en la química analítica moderna, y la aplicación generalizada en el análisis químico cuantitativo. Esto es confirmado por el número de artículos relacionados que han aparecido en publicaciones científicas desde 1975, dando como resultado la publicación de más de 20,000 documentos durante el período 1975-2008. Además, FIA ha permitido ejecutar procedimientos, que son difíciles y, en muchos casos, ni siquiera factibles por procedimientos por lotes tradicionales. Las ventajas mencionadas anteriormente volvieron a FIA una técnica de gran alcance con amplias aplicaciones en diferentes campos (por ejemplo, la medicina, alimentos, agricultura, medio ambiente, etc.). [39]

Análisis por inyección en flujo ha pasado por tres generaciones, la primera generación (inyección de flujo, FI) en 1970, complementada por inyección secuencial (SI) en la década de 1990 como la segunda generación, y el recientemente surgido el sistema laboratorio en una válvula (lab-on-valve su nombre en inglés) como la tercera generación, que tiene claras ventajas para la miniaturización instrumental y ofrece ensayos químicos nuevos [40]. Las tres generaciones han revolucionado el concepto de pretratamiento de la muestra, facilitando la operación en línea y el acoplamiento con varias técnicas de detección. [41]

La técnica de Análisis mediante Inyección en Flujo, puede ser definida desde el punto de vista operacional como una Técnica de Flujo Continuo que permite automatizar de una manera fácil y simple métodos manuales que se realizan en solución o por vía húmeda. [42]

Análisis por inyección en flujo (FIA) se basa en la inyección de una muestra líquida dentro de una corriente portadora continua de un líquido adecuado como se muestra en la figura 11. La muestra inyectada forma una zona, que se transporta a continuación hacia un detector que registra continuamente la absorbancia, el potencial del electrodo, u otro parámetro físico, ya que continuamente cambia debido al paso del material de muestra a través de la celda de flujo. La señal que resulta del sistema FIA es el resultado de dos procesos que ocurren simultáneamente dentro de la corriente portadora: el proceso físico de dispersión de la zona de muestra dentro de la corriente portadora y el proceso químico de la formación de una especie química. [43]

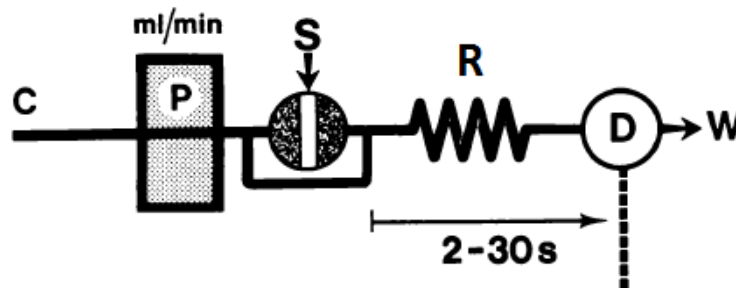


Figura 11.- Ejemplo de un sistema FIA. C: corriente portadora, P: bomba, S: válvula de selección donde se inyecta la muestra, R: reactor, D: detector, W: desecho

Un sistema FIA, está formado básicamente por:

- Un sistema propulsor de la corriente portadora a lo largo de diferentes unidades elementales, que debe suministrar un flujo constante y regular, en el sistema.
- Un sistema de inyección de muestra para volúmenes muy precisos, reproducibles y variables dentro de un amplio rango.
- Un sistema de transporte de la disolución que tiene como misión fundamental conectar entre si los diferentes elementos y conseguir a su vez un adecuado grado de dispersión o mezcla de la muestra con la corriente portadora. [44]

2.3 Diseño de experimentos

Diseño de superficie de respuesta

Los diseños de superficie de respuesta se clasifican con base en el grado del modelo que se pretende utilizar. Estos diseños proporcionan los tratamientos a correr para generar datos que permitan ajustar un modelo que describa una variable de respuesta en una región experimental. para analizar los términos de manera independiente se utiliza un diseño ortogonal ya que las columnas de la matriz de diseño son independientes entre sí, haciendo que los coeficientes del modelo ajustado no estén correlacionados, junto con estos diseños están los diseños de primer y segundo orden. Los diseños de primer orden (factoriales 2^k , factoriales fraccionados 2^{k-p} , simplex, entre otros) se utilizan para ajustar modelos en los que solo son importantes los efectos principales y no existen efectos de interacción. Se llaman diseños de segundo orden a los diseños que permiten estudiar efectos lineales de interacción y efectos cuadráticos o de curvatura pura. [45]

2.4 Justificación

El formaldehído es un analito muy importante dentro del análisis de agua por esta razón desarrollar métodos más eficientes para su determinación es clave para el control de calidad. La NOM-201-SSA1-2002 establece la determinación de formaldehído total por cromatografía de líquidos, este método utiliza una mayor cantidad de disolventes, el equipo es una inversión costosa para el laboratorio, ocupa columnas de separación que también son costosas, y por tanto la generación de residuos se incrementa.

Se realizó una búsqueda de información para establecer un método alternativo. No se identificaron métodos que incluyan el análisis por inyección en flujo combinado con la reacción de Hantzsch para análisis de este analito en agua.

2.5 Hipótesis

La cuantificación de formaldehído mediante la formación de un compuesto cromogénico obtenido a través de la reacción de Hantzsch, es posible utilizando un sistema de análisis por inyección en flujo (FIA) acoplado a un detector de UV-VIS.

2.6 Objetivos

2.6.1 Objetivo general

Establecer un método analítico para la cuantificación de formaldehído mediante la formación de un compuesto cromogénico obtenido a través de la reacción de Hantzsch, utilizando un sistema de análisis por inyección en flujo (FIA) acoplado a un detector de UV-VIS.

2.6.2 Objetivos específicos

1. Seleccionar los métodos de análisis de formaldehído en muestras líquidas mediante una investigación bibliográfica para establecer la estrategia de cuantificación más factible
2. Establecer los valores de inicio para parámetros físicos y químicos mediante la realización de ensayos preliminares que permitan identificar las variables hidrodinámicas que influyen en la cuantificación de formaldehído
3. Determinar los valores óptimos de los parámetros hidrodinámicos y químicos de la reacción mediante una estrategia de diseño experimental factorial 2^4 y de composición central $2^{3+estrella}$ para establecer el rango de cuantificación lineal e interferencias al método propuesto.

3. PARTE EXPERIMENTAL



3.1 Instrumentos, material, reactivos y disoluciones

3.1.1 Instrumentos

- Una bomba peristáltica (watson-marlow modelo 403U/VM4)
- Mangueras de TYGON 0.76 mm negro/negro (IDEX),
- Una válvula de inyección de 8 canales (VICI, valco instruments modelo ILP-0546L)
- Mangueras de HPFA 0.30mm (IDEX)
- Manta eléctrica (Electrothermal)
- Espectrofotómetro (HACH, modelo DR 5000) equipado con una celda de flujo de 10 mm (Agilent Technologies) para cuantificar el producto de reacción a 415 nm.
- Baño ultrasónico BRANSON 2510 ULTRASONIC Cleaner
- Computadora con paquete estadístico Statgraphics Centurion XVI.I
- Balanza analítica PB 303-5 Mettler Toledo
- Potenciómetro Orion Modelo 525

3.1.2 Material

- Matraz Erlenmeyer de diferente volumen 10 mL, 25 mL, 50 mL y 100 mL
- Matraz volumétrico de diferente volumen 10 mL, 25 mL y 50 mL
- Micropipetas Eppendorf de volumen variable de 100 μ L- 1000 μ L
- Pipetas volumétricas de 1mL, 2mL , 3mL y 5mL
- Vaso de precipitados de 25 mL, 50 mL y 100 mL
- Espátulas

3.1.3 Reactivos

- Acetato de amonio (98.6% Productos Químicos Monterrey)
- 2,4-pentanodiona o también conocida como acetilacetona (99% Sigma-Aldrich)
- Disolución de formaldehído 37% (Fisher Chemical, FisherScientific)
- Ácido acético (99.7% Spectrum)
- Hidróxido de amonio (29.6% Mallinckrodt)
- Hipoclorito de sodio (5.8 % JT Baker)
- Solución estándar de cobre de 75 mg/L de Cu (HACH)

Los reactivos utilizados fueron grado analítico.

3.1.4 Disoluciones

- Para la preparación del acetato de amonio se pesaron 3.5 g y se aforo a 50 mL, ajustando el pH con ácido acético o hidróxido de amonio [46]
- Las disoluciones de 2,4-pentanodiona se aforaron solo con agua.
- Para determinar las interferencias se utilizó hipoclorito de sodio (5.8 % JT Baker) y una solución estándar de cobre de 75 mg/L de Cu (HACH).

Todas las disoluciones se aforaron con agua desionizada.

3.2 METODOLOGÍA

3.2.1 Reacción de Hantzsch

La reacción de Hantzsch (ver figura 12) es comúnmente utilizada para la determinación de formaldehído al cuantificarse la cantidad de 3,5-diacetil-1,4-dihidrotoluidina (DDL, por sus siglas en inglés) formada a partir de la reacción de formaldehído con 2,4-pentanediona en presencia de sales de amonio [47]

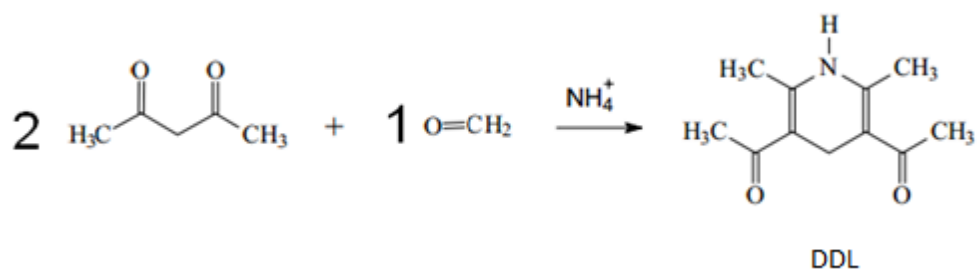


Figura 12.- Reacción de Hantzsch.

3.2.2 Configuración del sistema de análisis en flujo

Para el montaje del sistema FIA, se requiere una bomba peristáltica, por medio de la cual se transportaran los reactivos y la muestra (2,4-pentanediona, acetato de amonio, muestra o disoluciones estándar de formaldehído), el flujo continuara por la válvula de inyección hacia el reactor donde se mezclan los reactivos y la muestra creando el complejo de 3,5-diacetil-1,4-dihidrotoluidina (DDL, por sus siglas en inglés) y por ultimo entrara al detector espectrofotométrico por medio de un celda de flujo, dando como resultado una señal analítica.

3.2.3 Factores experimentales influyentes en el método

Se tomaron como factores experimentales a optimizar, para obtener una mayor señal analítica a bajas concentraciones de formaldehído las siguientes: la velocidad de la bomba, la temperatura, el pH del acetato de amonio, la concentración de 2,4-pentanodiona, el tamaño del reactor y el volumen de inyección de la válvula.

3.2.4 Diseño de experimentos de primer orden

Se creó un diseño de experimentos del tipo factorial para comenzar con la optimización de los valores del sistema FIA. Tomando como base un análisis que se realizó en lote, se colocaron como valores fijos los siguientes:

- Velocidad de la bomba: 20 rpm
- Concentración de formaldehído: 20 ppm
- pH acetato de amonio: 6

El diseño factorial seleccionado es un diseño de superficie de respuesta factorial 2^4 , mostrado en la tabla 3, con un número de factores experimentales igual a 4 con una sola respuesta (Absorbancia), con 16 corridas y 5 grados de libertad para el error. Los 4 factores experimentales son: temperatura (de 60°C a 100 °C), reactor (de 100 a 500 cm) concentración de 2,4-pentanodiona (de 0.196 M [1 mL / 50 mL] a 0.587M [3 mL / 50 mL]) y un volumen de inyección (de 100 μ L a 300 μ L).

Tabla 3.- Diseño de experimentos factorial 2^4

Temperatura °C	Reactor cm	Concentración de 2,4-pentanodiona mL / 50 mL	Volumen de inyección μL
60	200	1	100
100	200	1	100
60	500	1	100
100	500	1	100
60	200	3	100
100	200	3	100
60	500	3	100
100	500	3	100
60	200	1	300
100	200	1	300
60	500	1	300
100	500	1	300
60	200	3	300
100	200	3	300
60	500	3	300
100	500	3	300

3.2.5 Diseño de experimentos de segundo orden

Para continuar con la optimización del método se escogió un diseño de experimentos central compuesto $2^{3+\text{estrella}}$, poniendo como valores fijos los obtenidos en el diseño factorial 2^4 (temperatura, concentración de 2,4-pentanodiona, volumen de inyección) y la concentración de formaldehído. Los factores experimentales que se seleccionaron fueron la velocidad de bomba (15 a 25 rpm), el valor de pH para la disolución de acetato de amonio (4 a 8).

Tabla 4.- Diseño central compuesto $2^{3+\text{estrella}}$

Velocidad	pH	Reactor
rpm	Unidades de pH	cm
28.4	6.0	650.0
25.0	4.0	500.0
20.0	6.0	650.0
25.0	8.0	800.0
20.0	6.0	650.0
20.0	2.6	650.0
25.0	4.0	800.0
15.0	8.0	500.0
15.0	4.0	800.0
20.0	6.0	900.0
15.0	8.0	800.0
15.0	4.0	500.0
25.0	8.0	500.0
11.6	6.0	650.0
20.0	9.4	650.0
20.0	6.0	400.0

4. *RESULTADOS*

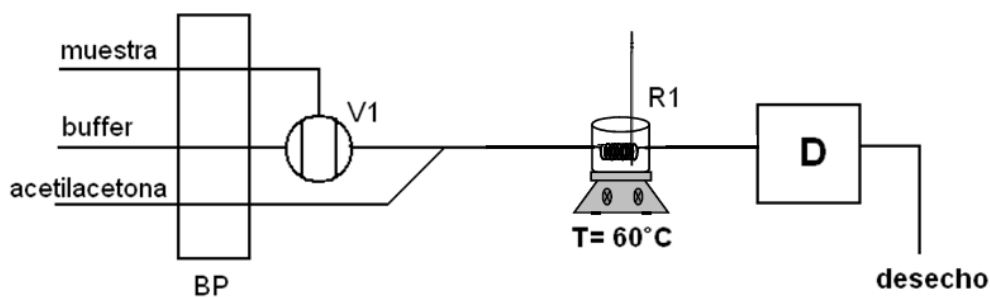


4.1 Estancia en el Laboratorio de Análisis en Flujo de la Facultad de Química, UNAM.

Se realizó una estancia en el laboratorio de análisis en flujo de la facultad de química en UNAM. En esta estancia se comenzó a hacer la parte experimental y la configuración que llevaría el sistema FIA. Utilizando los siguientes equipos:

- Espectrofotómetro Varian Cary de doble haz.
- Bomba peristáltica ISMATEC digital de cuatro canales.
- Válvula de inyección Upchurch Scientific V451 de 6 puertos.

Después de realizar varias pruebas quedo finalmente la configuración representada en la figura 13. Los factores experimentales fueron temperatura a 60°C, un reactor de 200 cm, un volumen de inyección de 100 μ L, encontrando que el compuesto tiene una longitud de onda máxima a 415 nm. En el sistema primero entra el acetato de amonio que es mezclado con la muestra, una vez mezclados, entra al sistema la disolución de 2,4-pentánodiona para pasar al reactor y de ahí es enviado al detector.



**BP: bomba peristáltica, V1: volumen de inyección de 100 μ L,
R1: reactor 1 de 200 cm a 60°C, D: detector uv-vis a 415nm.**

Figura 13.- Diagrama de la configuración del sistema FIA en el Laboratorio de Análisis en Flujo de la Facultad de Química, UNAM

En la figura 14 se muestra el baño que se utilizó para controlar la temperatura del sistema FIA, así como la bomba peristáltica y la válvula de inyección utilizada, el reactor usado se encuentra dentro del baño.



Figura 14.- Sistema FIA utilizado en el Laboratorio de Análisis en Flujo de la Facultad de Química, UNAM.

Se llevaron a cabo varios análisis con diferentes concentraciones de formaldehído, la concentración mínima que se podía leer fue de 0.5 ppm y la concentración máxima es de 16 ppm para lograr una linealidad adecuada. En la figura 15 se observa el Diagrama de la curva de calibración de formaldehído utilizando estándares preparados en el laboratorio.

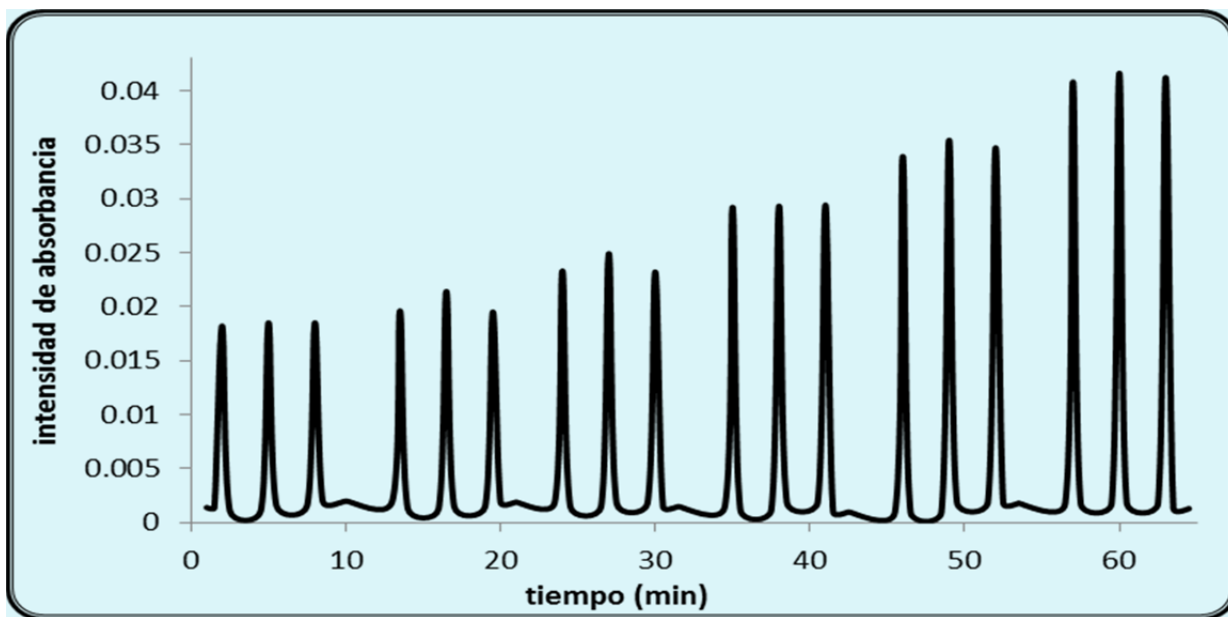


Figura 15.- Diagrama de la curva de calibración realizada en el Laboratorio de Análisis en Flujo de la Facultad de Química, UNAM.

En la figura 16 se presenta la curva de calibración obtenida para la cuantificación de formaldehído utilizando estándares preparados en el laboratorio. Con las siguientes concentraciones: 0.5, 1.0, 4.0, 8.0, 12.0 y 16 en mg/L de formaldehído.

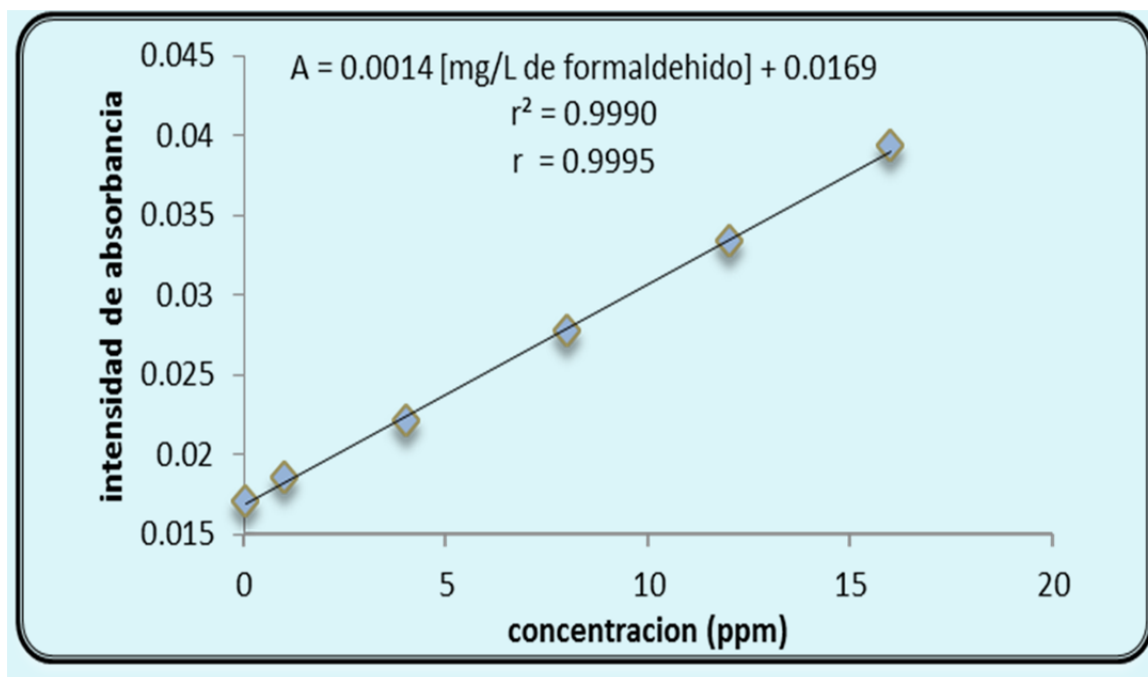


Figura 16.- Curva de calibración para formaldehído.

4.2 Curva de calibración en lote

Se realizó una curva de calibración en lote para corroborar la reacción de Hantzsch con el formaldehído en el laboratorio de análisis de agua de la Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería (FCQI). Se prepararon las siguientes disoluciones:

- 2,4-pentanodiona: se preparó una disolución de 2,4-pentanodiona colocando 1 mL del reactivo y aforando a 50 mL con agua.
- Acetato de amonio: se pesaron 4 g de acetato de amonio y se ajustó el pH a 6 con ácido acético e hidróxido de amonio, aforando a 50 mL con agua.

Las disoluciones de formaldehído se prepararon agregando 2.5 mL de la disolución de 2,4-pentanediona, 2.5 mL de la disolución de acetato de amonio, agregando la alícuota de formaldehído correspondiente y aforando a 10 mL, se mezclaron y se colocaron a baño maría a una temperatura de 100 °C, hasta que la solución se tornó de incolora a color amarillo. Los valores obtenidos de la lectura se muestran en la tabla 5.

Tabla 5.- Concentración de formaldehído- absorbancia

Concentración formaldehído mg/L	A
4.0	0.167
8.1	0.320
12.1	0.517
16.1	0.703
20.2	0.848

En la gráfica 17 se puede observar que la reacción se efectúa adecuadamente ya que mantiene su linealidad, pero con el cambio de temperatura a 100°C.

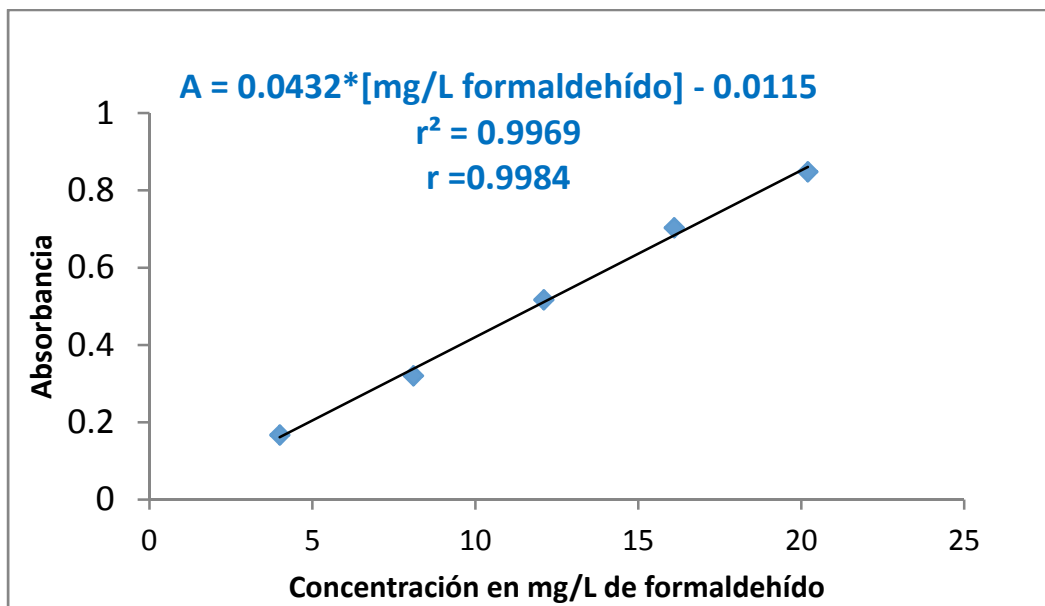


Figura 17.- Gráfico de curva de calibración por lote.

4.3 Sistema de Análisis de Inyección en Flujo

La configuración del sistema de inyección en flujo se seleccionó de esta forma: primero se colocó agua como portador pero la intensidad de la señal disminuía considerablemente, así que se optó por la configuración de acuerdo a la figura 18.

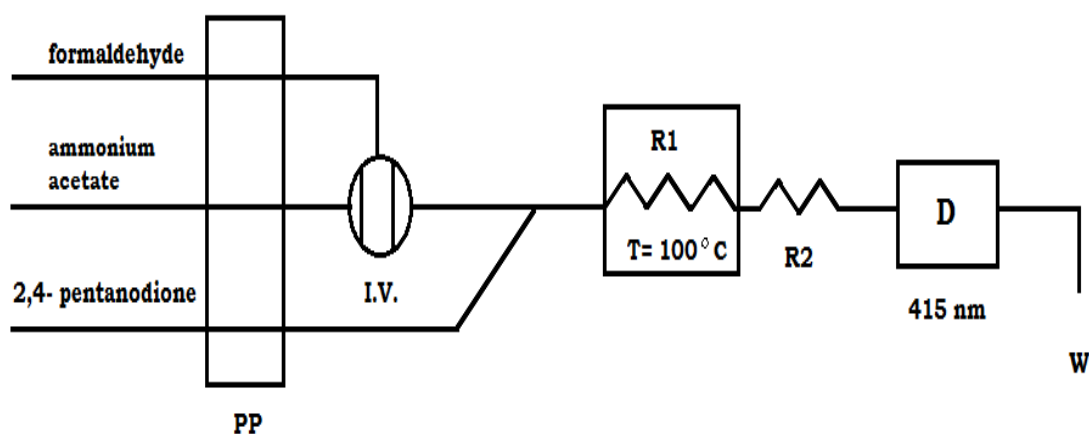


Figura 18.- Configuración de FIA, pp: bomba peristáltica, iv: válvula de inyección,
r1: reactor a una temperatura de 100 °C, R2: reactor de enfriamiento,
D: espectrofotómetro, W: desecho

El sistema de análisis por inyección de flujo se describe a continuación:

Se colocan los reactivos para que sean succionados a través de la bomba peristáltica (figura 19) de manera que entran a la válvula de inyección, el portador (acetato de amonio) y la muestra.



Figura 19.- Bomba peristáltica utilizada en el Laboratorio de Análisis de Agua de la Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería, UABC.

Ya en la válvula de selección automática (ver figura 20) el portador pasa constantemente por todo el sistema, mientras que la muestra primero se pone en modo de carga para que sea llenado un cierto volumen de inyección. Una vez llenado se pone en modo de descarga para introducir la mezcla de portador-muestra hacia el detector.

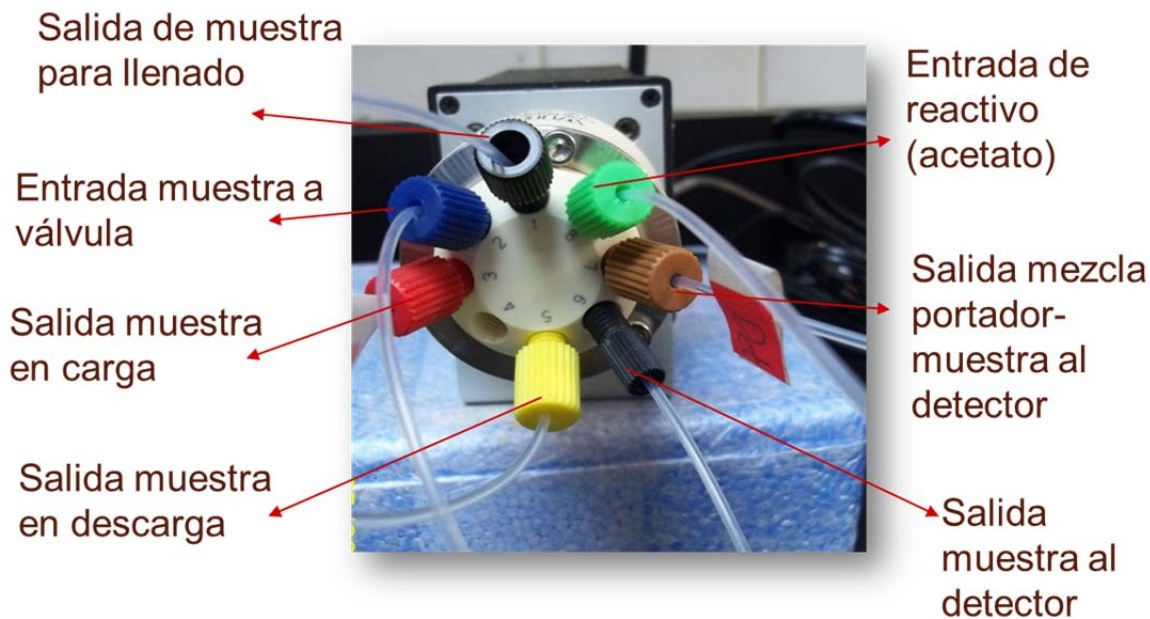


Figura 20.- Válvula de selección automática utilizada en el Laboratorio de Análisis de Agua de la Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería, UABC.

Saliendo de la válvula de inyección se mezclan la disolución portador-muestra con la disolución de 2,4-pentanediona por medio de un adaptador en forma T como se observa en la figura 21.

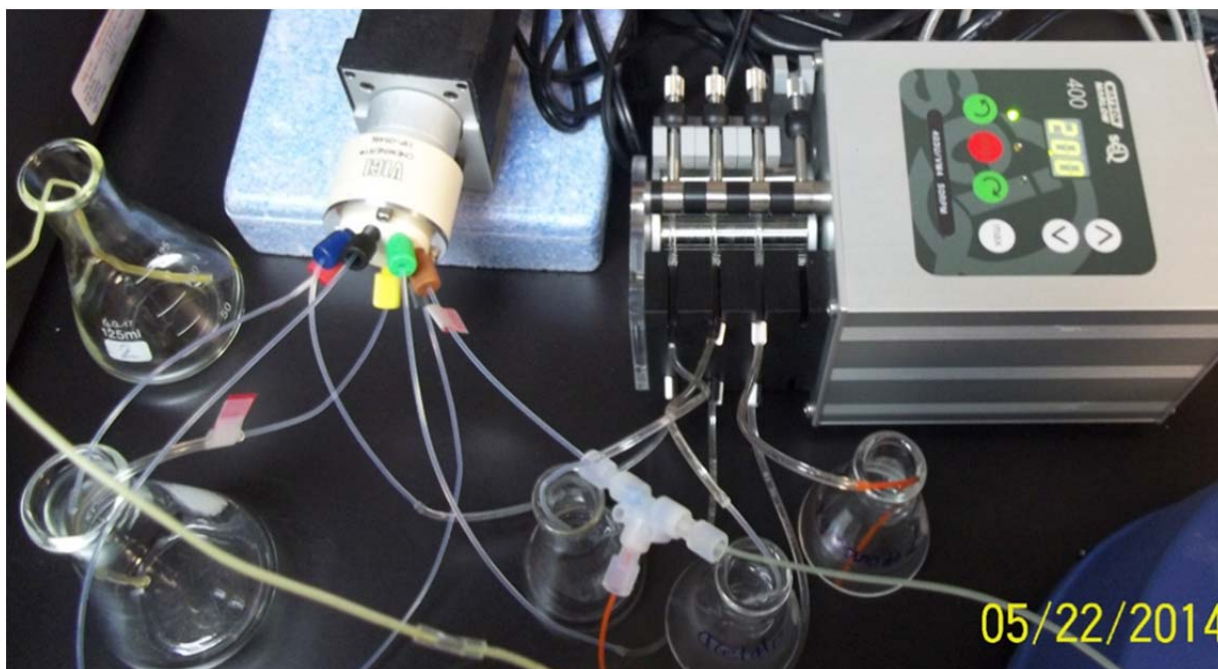


Figura 21.- Adaptador en forma de T utilizado en el Laboratorio de Análisis de Agua de la Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería, UABC.

Una vez mezclado el flujo es dirigido hacia el reactor donde se calienta utilizando una manta térmica en un baño a 100°C formando el compuesto DDL de color amarillo como se muestra en la figura 22, después pasa a un pequeño reactor para que disminuya la temperatura y pueda pasar al detector para obtener una señal analítica.



Figura 22.- Manta térmica donde se encuentra el reactor calentándose a 100 °C utilizado en el Laboratorio de Análisis de Agua de la Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería, UABC

En el detector se encuentra una celda de cuarzo de flujo continuo de 10 mm (ver figura 23) por donde pasa el compuesto DDL. Esta celda esta diseñada para que constantemente pase liquide por medio de sus dos orificios, el de lado derecho es para la entrada del flujo y el de lado izquierdo es para la salida hacia el recipiente de desecho.



Figura 23.- Celda de cuarzo de flujo continuo de 10 mm utilizada en el Laboratorio de Análisis de Agua de la Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería, UABC

En la figura 24 se observa cómo sale el complejo formado del DDL del detector hacia el recipiente de desecho, donde es más fácil apreciar a simple vista el color amarillo característico de dicho complejo.

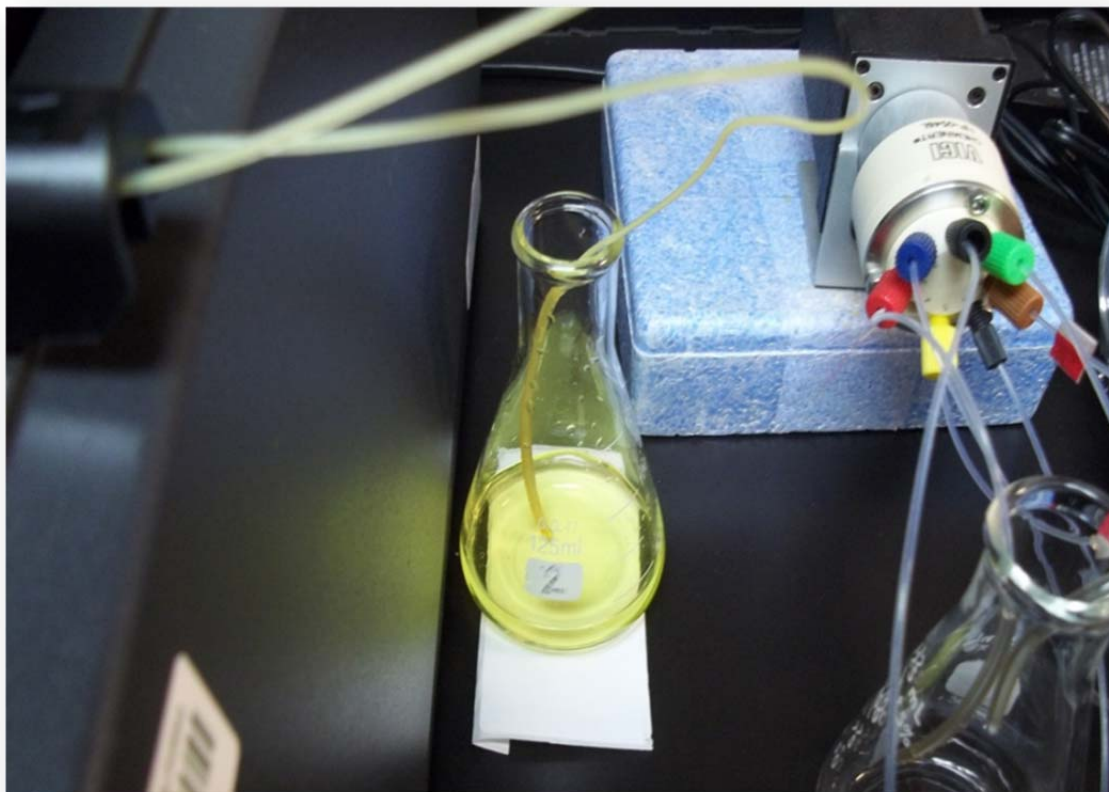


Figura 24.- Recipiente de desecho con el complejo formado del DDL en el Laboratorio de Análisis de Agua de la Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería, UABC

La figura 25 muestra todo el sistema FIA, que va desde la entrada de los reactivos al sistema, la mezcla de estos para pasar al reactor, su enfriamiento para que el detector pueda analizarlo a una longitud de onda de 415 nm y por ultimo ser desechados.



Figura 25.- Sistema FIA en el en el Laboratorio de Análisis de Agua de la Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería, UABC

4.4 Diseño de experimentos factorial 2⁴

La tabla 6 muestra las 16 corridas del diseño con los valores obtenidos para absorbancia.

Tabla 6.- Diseño de experimentos factorial 2⁴

Temperatura °C	Reactor cm	Concentración de 2,4-pentanodiona mL / 50 mL	Volumen de inyección μL	Absorbancia
60	200	1	100	0.0193
100	200	1	100	0.1150
60	500	1	100	0.0983
100	500	1	100	0.2480
60	200	3	100	0.0147
100	200	3	100	0.1157
60	500	3	100	0.0823
100	500	3	100	0.1663
60	200	1	300	0.0140
100	200	1	300	0.1540
60	500	1	300	0.0820
100	500	1	300	0.2473
60	200	3	300	0.0317
100	200	3	300	0.1333
60	500	3	300	0.1130
100	500	3	300	0.2393

Una vez tomadas las lecturas se realizó un análisis del diseño de experimentos, obteniendo los siguientes resultados:

4.4.1 Análisis de Varianza para Diseño Factorial 2⁴

De acuerdo a la Tabla 7 de análisis de varianza para la formación del complejo DDL aplicando el diseño de experimentos factorial 2⁴ se determina que existe significancia estadística en los efectos principales para la temperatura y la longitud del reactor, adicionalmente se presenta que volumen de inyección no es estadísticamente significativo al 95% de confianza pero al 90% si lo es.

Tabla 7.- Análisis de Varianza para Diseño Factorial 2⁴

Fuente	Suma de Cuadrados	gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-p
A:Temperatura	0.0580328	1	0.0580328	124.95	0.0000
B:Longitud Reactor	0.0287981	1	0.0287981	62.01	0.0000
C:Concentración Pentanodiona	0.00041616	1	0.00041616	0.90	0.3642
D:Volumen inyección	0.00150156	1	0.00150156	3.23	0.0996
Total error	0.00510877	11	0.000464434		
Total (corr.)	0.0938574	15			

Ecuación de regresión lineal múltiple sin interacciones tiene un coeficiente de regresión lineal múltiple (r^2) de 0.9456 y un coeficiente de correlación lineal múltiple (r) de 0.9724.

$$\text{Absorbancia} = -0.232 + 0.003 \cdot \text{Temperatura} + 2.8 \times 10^{-4} \cdot \text{Longitud del Reactor} - 0.005 \cdot \text{Concentración de Pentanodiona} + 9.7 \times 10^{-5} \cdot \text{Volumen inyección}$$

4.4.2 Gráficas del Diseño Factorial 2^4

La figura 26 muestra el Diagrama de Pareto para el diseño de experimentos factorial 2^4 , en el cual se observa como la temperatura y la longitud del reactor son factores influyentes para la formación del complejo de DDL.

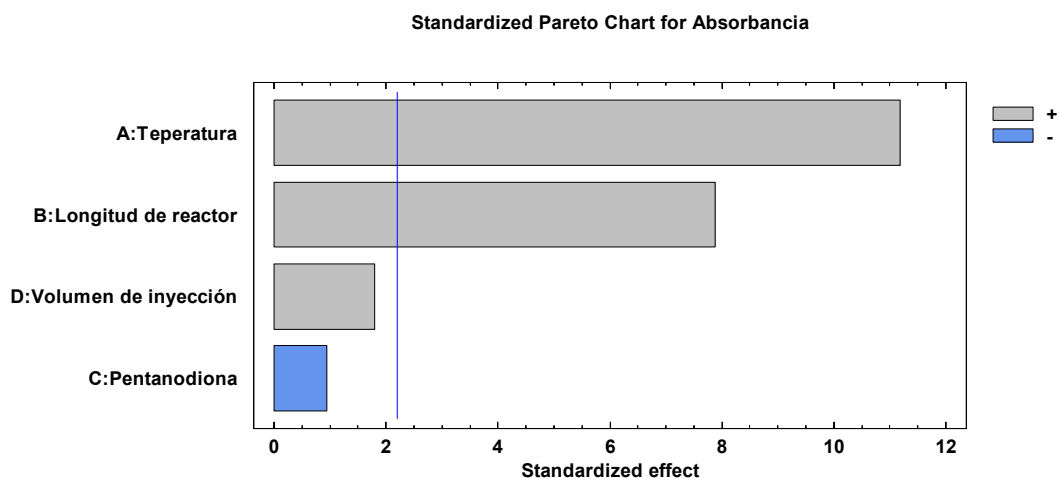


Figura 26.- Diagrama de Pareto para absorbancia del diseño de experimentos factorial 2^4

En la figura 27 se muestra la gráfica de efectos principales se observa cómo la temperatura y la longitud del reactor son los efectos más influyentes en la formación del complejo de DDL del diseño de experimentos factorial 2^4 .

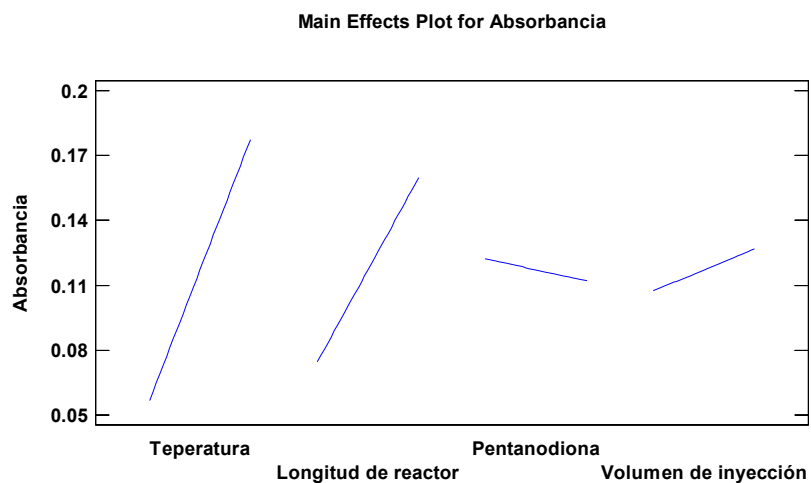


Figura 27.- Gráfica de efectos principales del diseño de experimentos factorial 2^4

La figura 28 muestra la gráfica de superficie de respuesta estimada para los efectos de temperatura y reactor del diseño de experimentos factorial 2^4 , fijando los valores de la concentración de la 2,4-pentánodiona y el volumen de inyección. En este gráfico se observa como incrementa la absorbancia cuando se incrementa la longitud del reactor, el mismo efecto se tiene con la temperatura, a mayor temperatura mayor absorbancia.

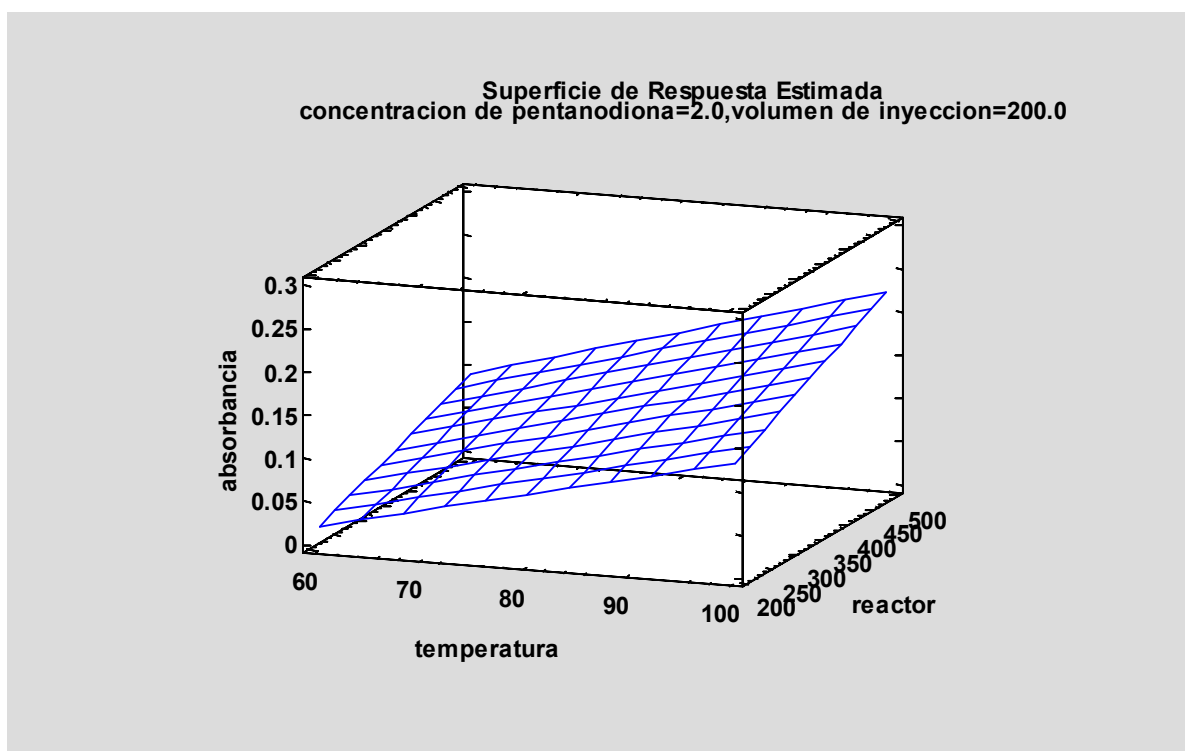


Figura 28.- Gráfica de superficie de respuesta temperatura-longitud del reactor del diseño de experimentos factorial 2^4

La figura 29 también muestra una gráfica de superficie de respuesta del diseño de experimentos factorial 2^4 pero en este caso es para la concentración de la 2,4-pentanodiona y el volumen de inyección, fijando los valores de la temperatura y el reactor, obsérvese que estas dos variables no se modifican en gran medida.

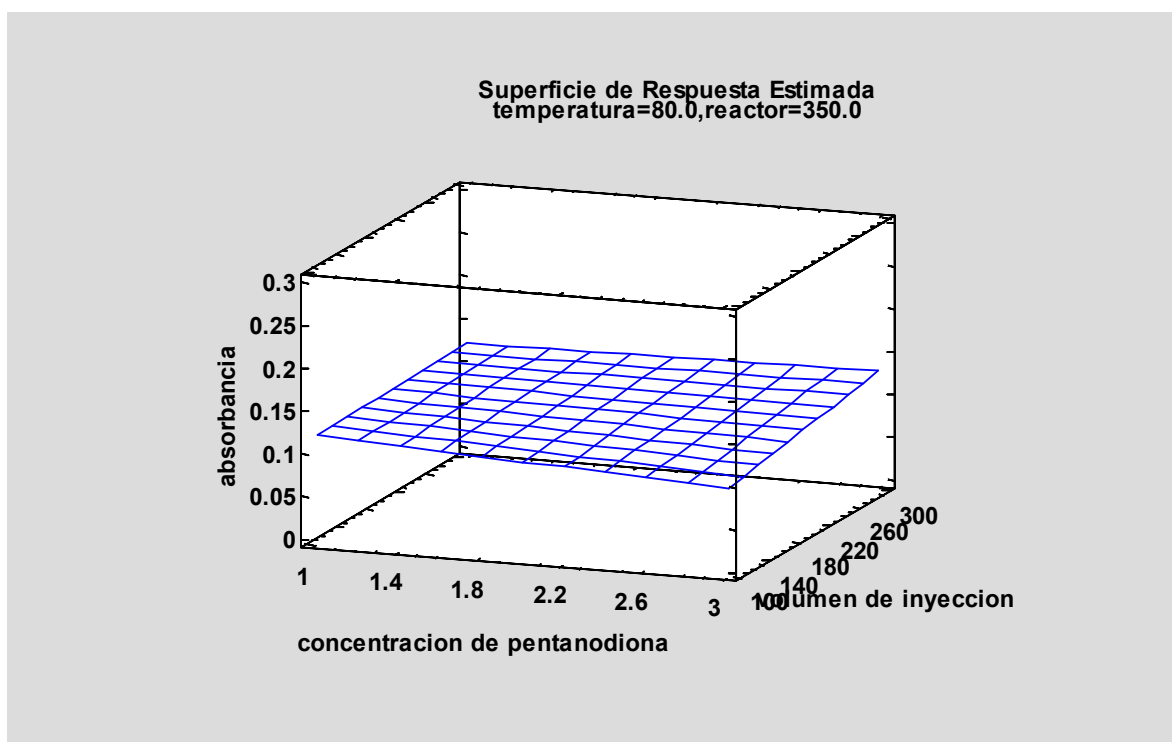


Figura 29.- Gráfica de superficie de respuesta concentración de la 2,4-pentanodiona-volumen de inyección.

Por último se muestra una gráfica de superficie de respuesta para el reactor y el volumen de inyección, colocando valores fijos a la temperatura y concentración de la 2,4-pentanediona.

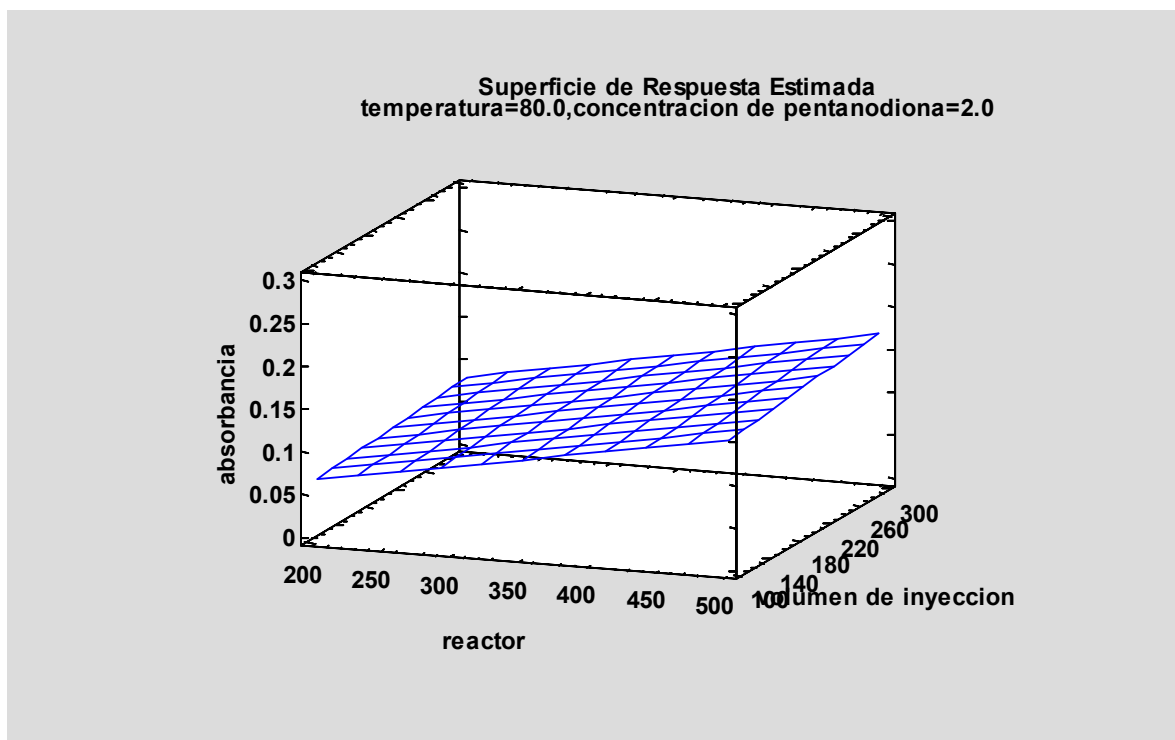


Figura 30.- Gráfica de superficie de respuesta de absorbancia de acuerdo a la longitud del reactor y volumen de inyección.

4.5 Diseño de experimentos central compuesto (DCC)

2^{3+} estrella

Para el diseño central compuesto 2^{3+} estrella, se pusieron como valores fijos los obtenidos en el diseño factorial. Estos fueron los valores:

- Temperatura: 100 °C
- Concentración de 2,4-pentanodiona : 0.196M (1 mL / 50 mL)
- Volumen de inyección : 140 μ L
- Concentración de formaldehído: 12 mg/L

Los factores experimentales que se seleccionaron fueron la velocidad de bomba (15 a 25 rpm), el valor de pH para la disolución de acetato de amonio (4 a 8 unidades de pH) y el tamaño del reactor (500 a 800 cm), El diseño contempla 16 corridas como se muestra en la tabla 8 la cual ya incluye la señal analítica obtenida.

Tabla 8.- Diseño Central Compuesto 2^{3+} estrella con la señal analítica

Velocidad	pH	Reactor	Absorbancia
rpm	Unidades de pH	cm	Unidades de absorbancia
28.4	6.0	650.0	0.065
25.0	4.0	500.0	0.128
20.0	6.0	650.0	0.077
25.0	8.0	800.0	0.057
20.0	6.0	650.0	0.062
20.0	2.6	650.0	0.000
25.0	4.0	800.0	0.133
15.0	8.0	500.0	0.053
15.0	4.0	800.0	0.144
20.0	6.0	900.0	0.086
15.0	8.0	800.0	0.080
15.0	4.0	500.0	0.095
25.0	8.0	500.0	0.034
11.6	6.0	650.0	0.082
20.0	9.4	650.0	0.053
20.0	6.0	400.0	0.048

4.5.1 Análisis de varianza para el diseño de experimentos central compuesto $2^{3+\text{estrella}}$

De acuerdo a la Tabla 9 de análisis de varianza para la formación del complejo DDL aplicando el DCC $2^{3+\text{estrella}}$, se observa que ninguna variable tiene significancia estadística al 95% de confianza pero a pesar de ello se observa en los gráficos como afectan a la señal analítica cada una de las variables.

Tabla 9.- Análisis de Varianza para DCC $2^{3+\text{estrella}}$

Fuente	Suma de Cuadrados	gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-p
A:Velocidad	0.000172818	1	0.000172818	0.08	0.7850
B:pH	0.0025079	1	0.0025079	1.18	0.3189
C:Reactor	0.00206561	1	0.00206561	0.97	0.3621
AA	0.000865201	1	0.000865201	0.41	0.5468
AB	0.000512	1	0.000512	0.24	0.6408
AC	0.000288	1	0.000288	0.14	0.7253
BB	0.000466841	1	0.000466841	0.22	0.6557
BC	0.000002	1	0.000002	0.00	0.9765
CC	0.000520431	1	0.000520431	0.25	0.6382
Total error	0.0127403	6	0.00212338		
Total (corr.)	0.0211284	15			

4.5.2 Gráficas de DCC 2^{3+estrella}

Después de hacer el análisis en el programa de Statgraphics sobre el diseño central compuesto se obtuvieron las gráficas de efectos principales, superficie de respuesta e interacciones entre los factores experimentales.

La figura 31 representa la gráfica obtenida de efectos principales para la señal analítica del complejo formado de DDL aplicando el DCC 2^{3+estrella} de izquierda a derecha se muestra la velocidad de bomba, el pH y la longitud del reactor.

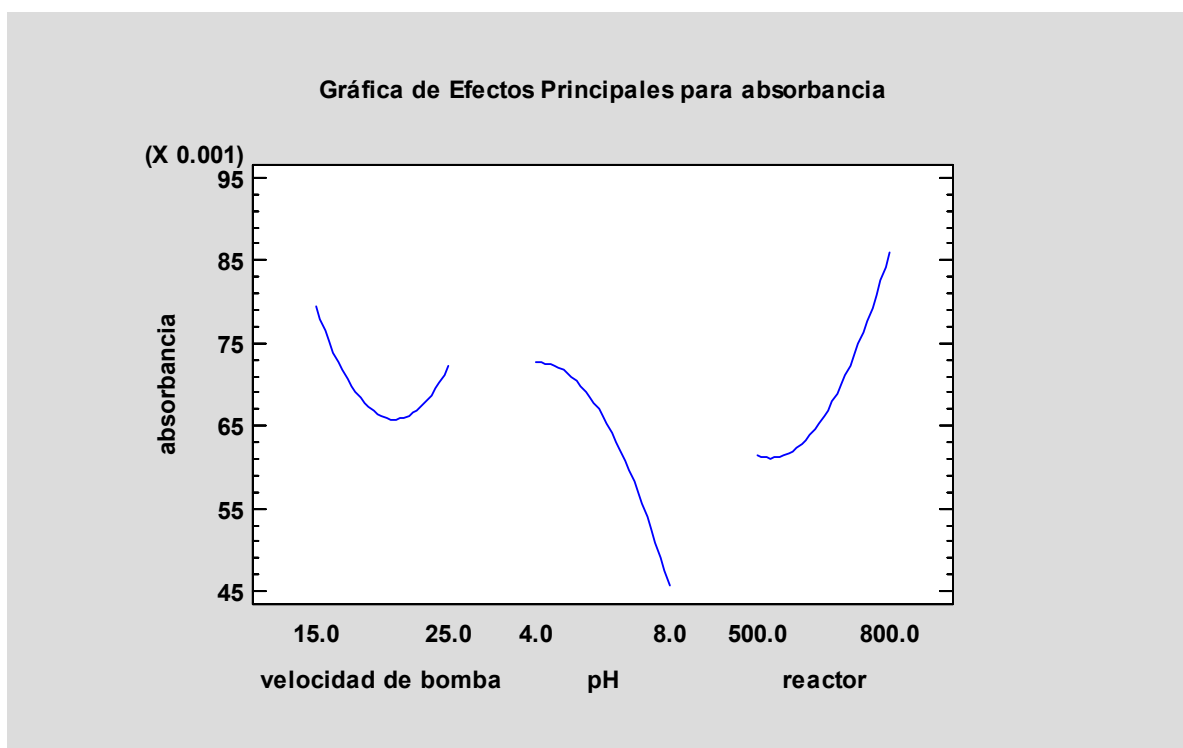


Figura 31.- Gráfica de efectos principales para absorbancia de DCC 2^{3+estrella}
Velocidad de bomba, pH y reactor.

En la figura 32 podemos ver la gráfica de superficie de respuesta para la velocidad de la bomba y el pH, tomando como valor fijo el tamaño del reactor.

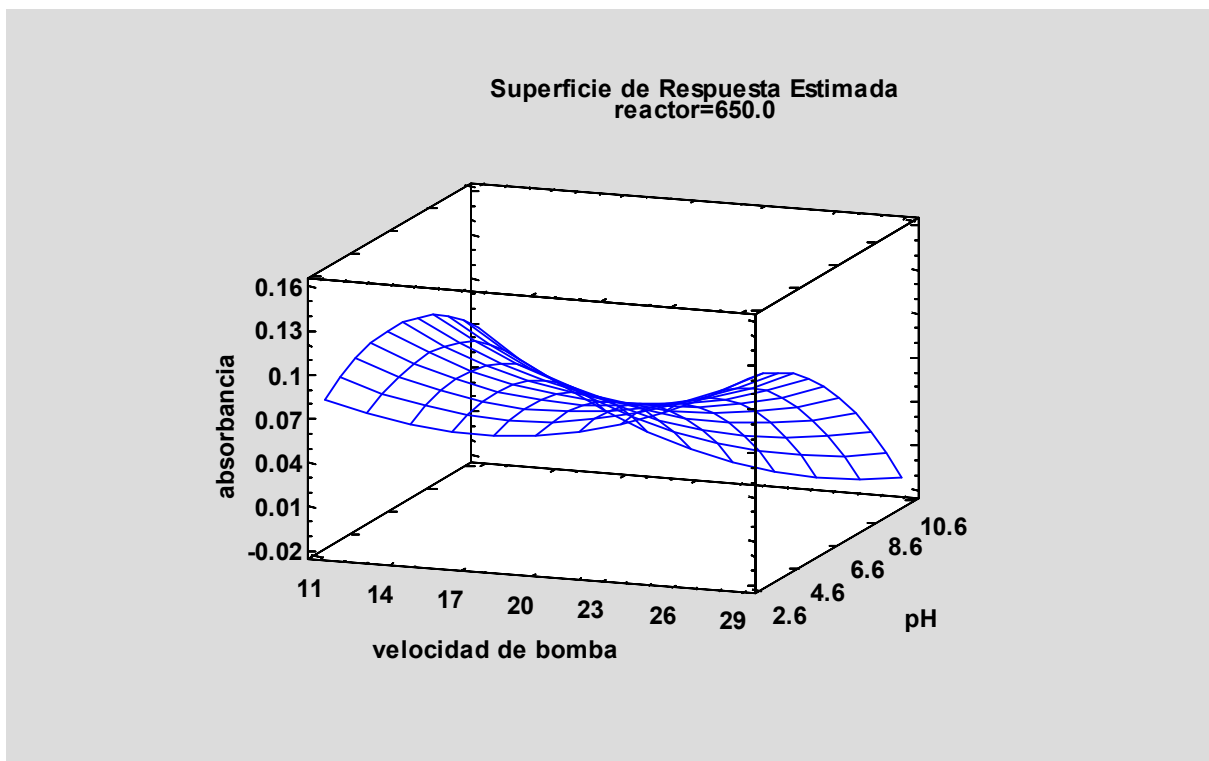


Figura 32.- Gráfica de superficie de respuesta velocidad de bomba-pH del DCC 2^{3+estrella}

La figura 33 muestra la gráfica de superficie de respuesta para los factores de pH y longitud del reactor y tomando como valor constante la velocidad de la bomba.

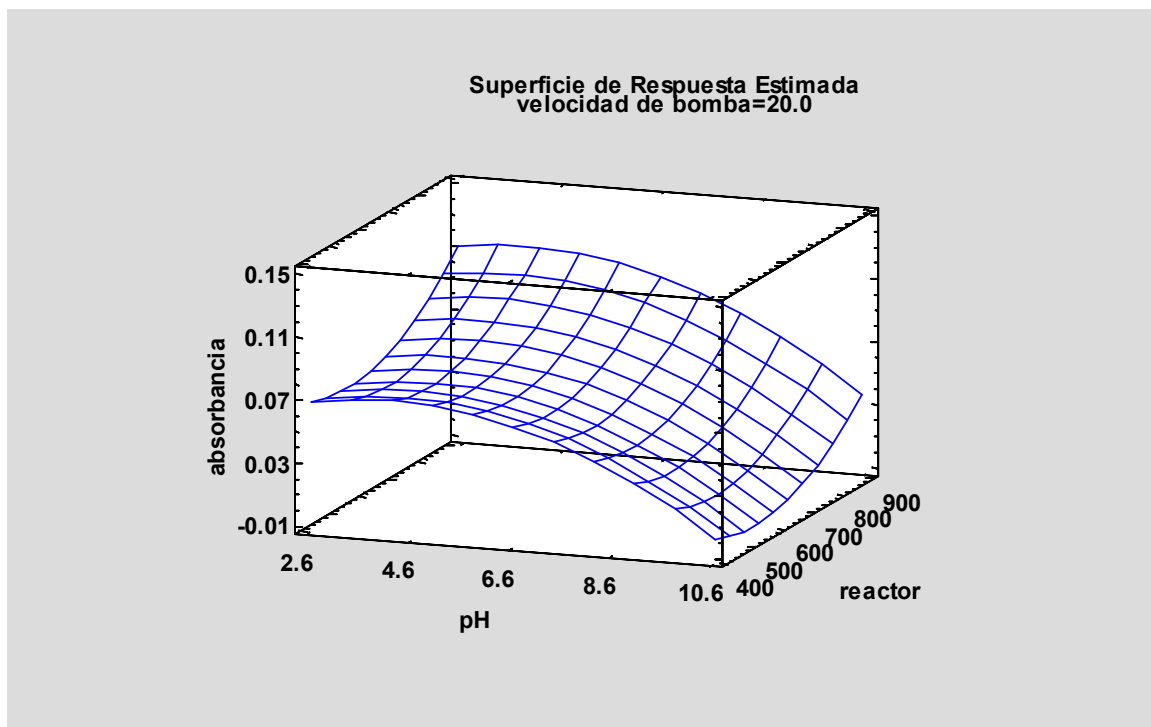


Figura 33.- Gráfica de superficie de respuesta pH-reactor del DCC 2^{3+estrella}

La figura 34 representa la gráfica de superficie de respuesta de los factores velocidad de la bomba y reactor, tomando como valor constante el pH

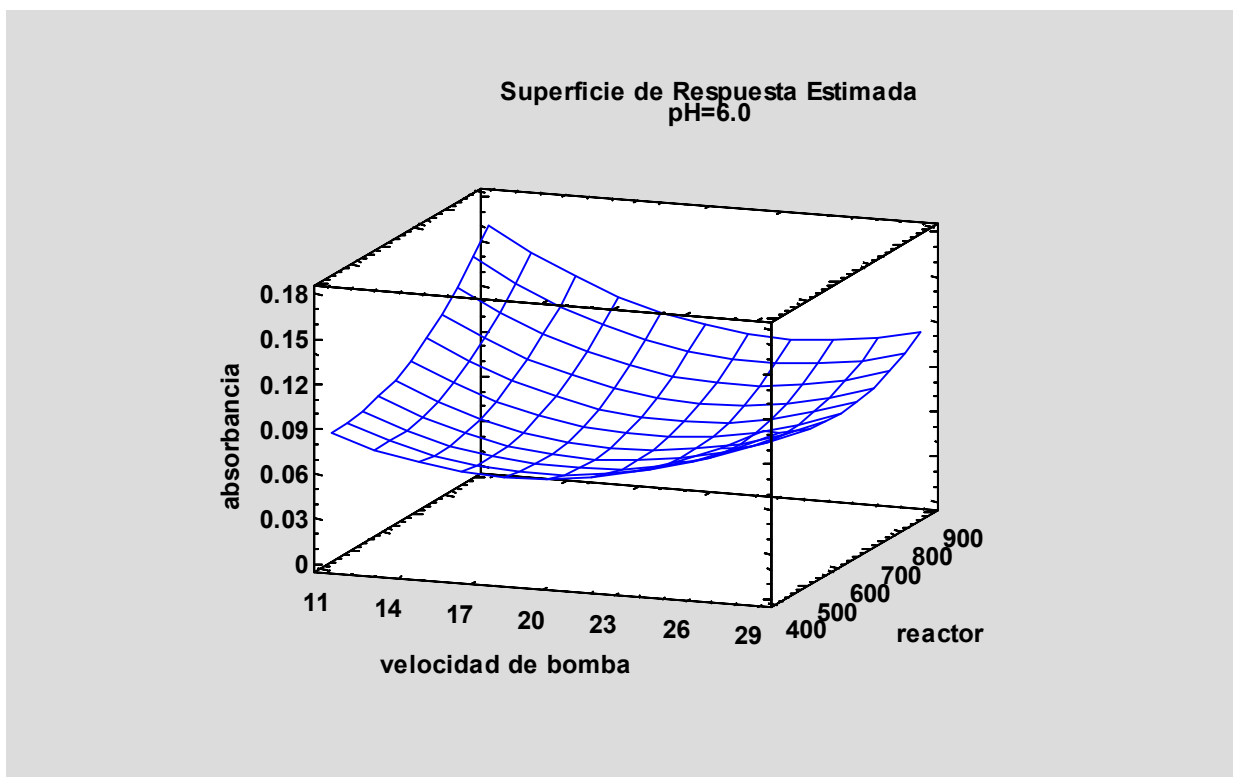


Figura 34.- Gráfica de superficie de respuesta velocidad de la bomba-reactor
del DCC 2^{3+estrella}

La figura 35 muestra la gráfica de interacción para absorbancia los factores principales, primero aparece la interacción entre el factor temperatura y el reactor (AB), después la interacción entre el factor temperatura y concentración de 2,4-pentanodiona (AC) y por último la interacción del reactor con la concentración del compuesto 2,4-pentanodiona (BC).

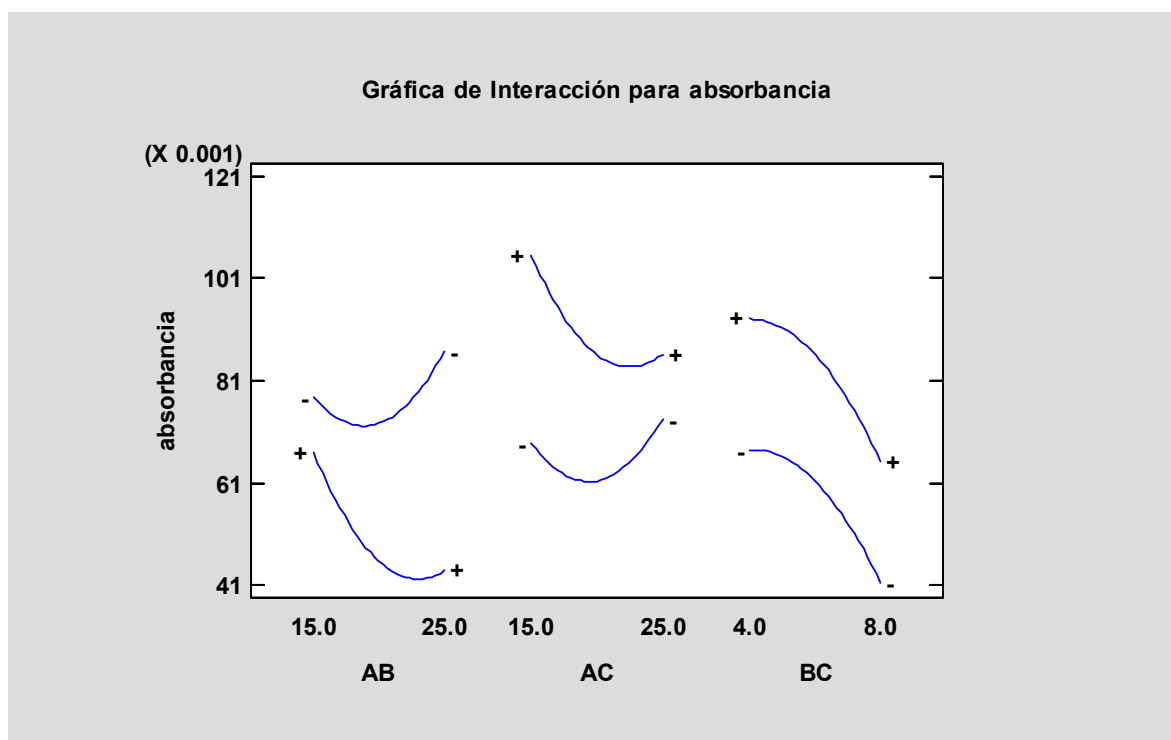


Figura 35.- Gráfica de interacción para absorbancia de DCC 2^{3+estrella}

4.6 Curva de linealidad del método

La tabla 10 muestra las diferentes concentraciones que se establecieron para la determinación de la linealidad del método y los valores obtenidos de absorbancia en cada lectura.

Tabla 10.- Medición de formaldehído para linealidad del método

Concentración Formaldehído mg/L	A
0.5	0.004
1.1	0.011
2.1	0.016
2.1	0.020
2.1	0.022
4.1	0.039
4.4	0.052
8.2	0.082
8.4	0.079
12.5	0.115
12.8	0.111
24.9	0.200
25.4	0.201
31.9	0.260
33.2	0.269
47.4	0.354
50.7	0.401
59.1	0.437

La figura 36 muestra el Diagrama de las diferentes lecturas realizadas para la determinación de la linealidad del método.

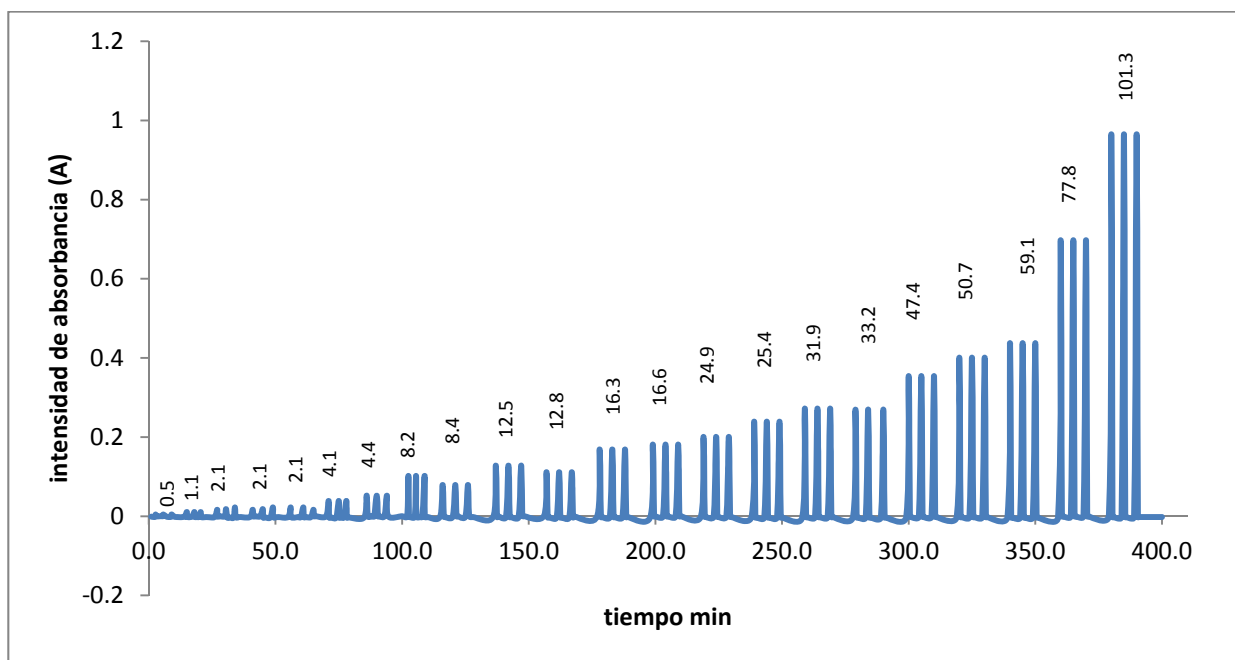


Figura 36. Diagrama de las lecturas para determinar la linealidad del método, concentraciones de 0.5 mgL⁻¹ hasta 101.3 mgL⁻¹ de formaldehído

La figura 37 nos muestra la curva de calibración obtenida a partir de las diversas lecturas realizadas de formaldehído a una concentración desde 0.5 mgL⁻¹ hasta 59.1 mgL⁻¹

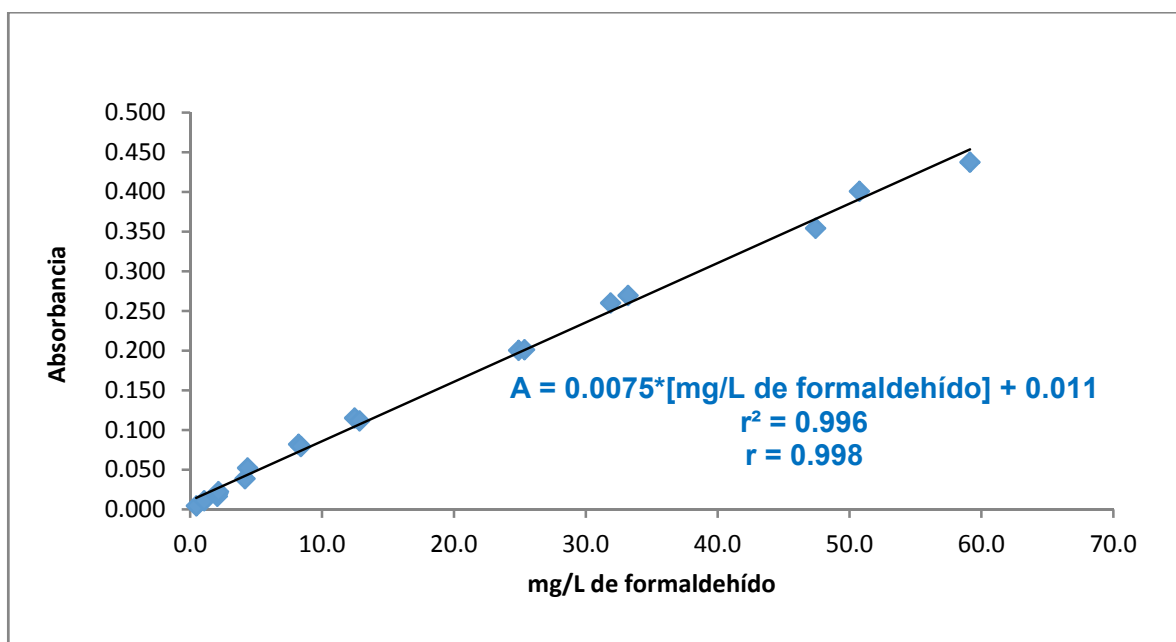


Figura 37.- Gráfica de linealidad de método a varias concentraciones.

4.7 Diagramas y curvas de calibración

A continuación se muestra por triplicado la curva de calibración que se obtuvo en diferentes días. La figura 38 muestra el Diagrama del primer análisis para concentraciones desde 2 mg mL^{-1} a 20.4 mg mL^{-1} , donde la lectura de cada concentración se realizó por triplicado.

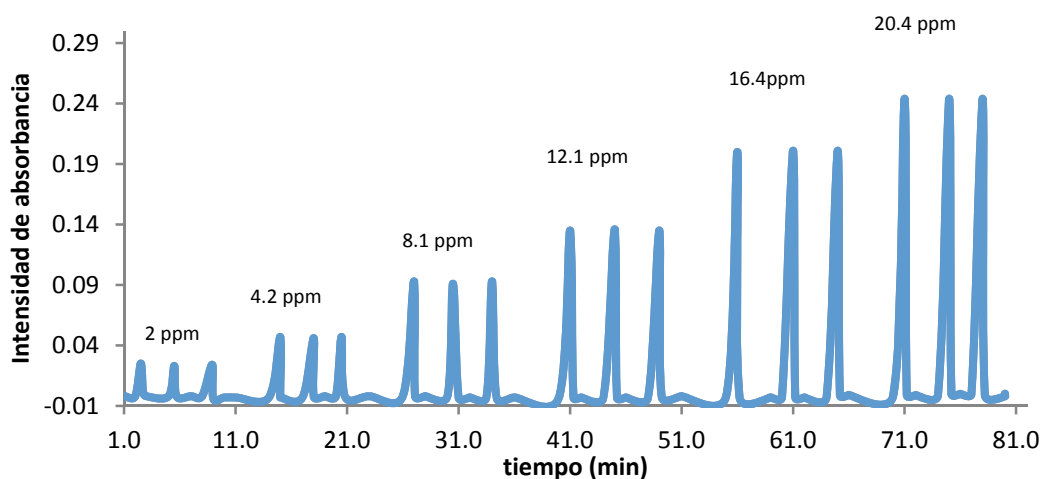


Figura 38.- Diagrama de formaldehído del primer análisis, en el rango de 2 mg L^{-1} a 20.4 mg L^{-1}

La figura 39 muestra la gráfica de la curva de calibración del primer análisis de las concentraciones desde 2 mg L^{-1} a 20.4 mg L^{-1} .

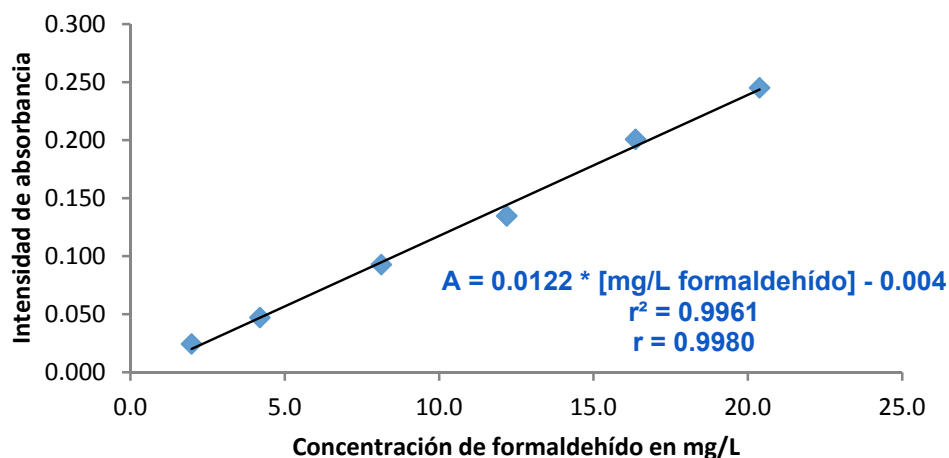


Figura 39.- Curva de calibración primer análisis.

La figura 40 muestra el Diagrama del segundo análisis para concentraciones desde 2 mg L⁻¹ a 20.4 mg L⁻¹, la lectura de cada concentración se realizó por triplicado.

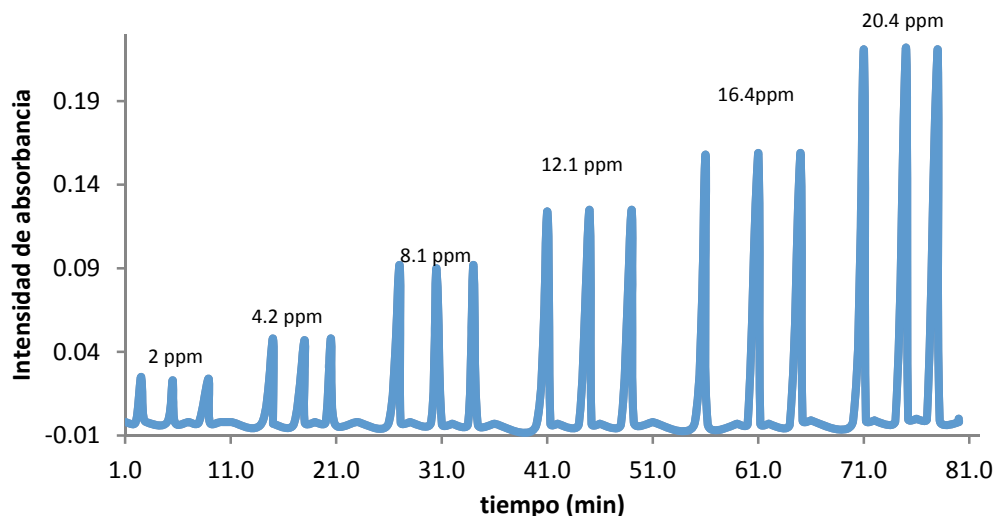


Figura 40.- Diagrama de formaldehído del segundo análisis, en el rango de 2 mg L⁻¹ a 20.4 mg L⁻¹

La figura 41 muestra la gráfica de la curva de calibración del segundo análisis de las concentraciones desde 2 mg mL⁻¹ a 20.4 mg mL⁻¹.

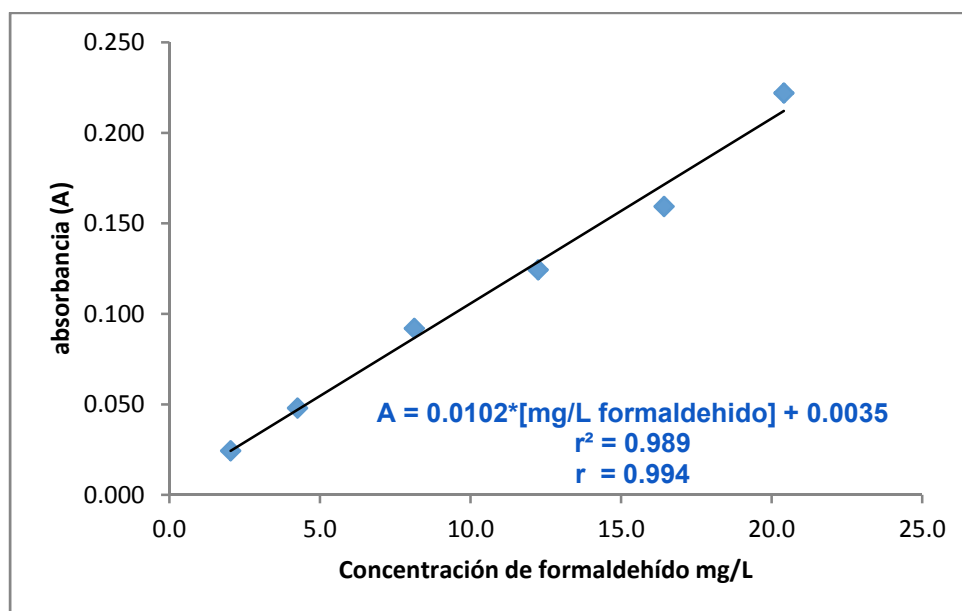


Figura 41.- Curva de calibración del segundo análisis.

La figura 42 muestra el Diagrama del tercer análisis para concentraciones desde 2 mg L⁻¹ a 20.4 mg L⁻¹, la lectura de cada concentración se realizó por triplicado.

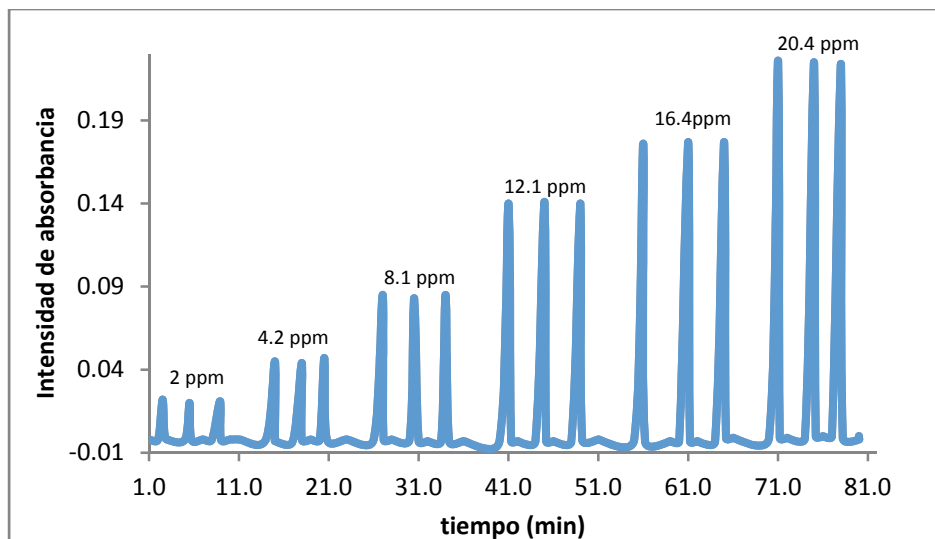


Figura 42.- Diagrama de formaldehído del tercer análisis, en el rango de 2 mg L⁻¹ a 20.4 mg L⁻¹

La figura 43 muestra la gráfica de la curva de calibración del tercer análisis de las concentraciones desde 2 mg L⁻¹ a 20.4 mg L⁻¹.

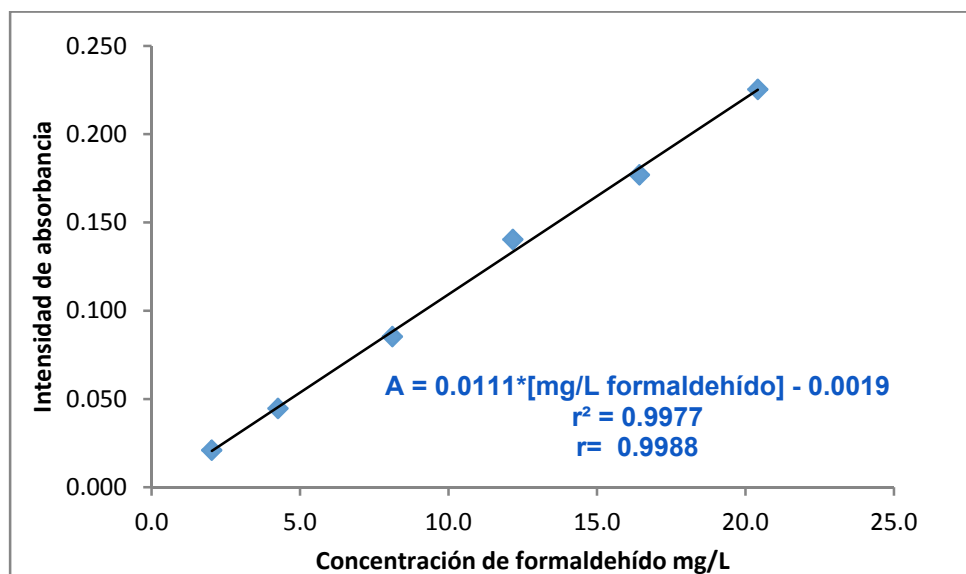


Figura 43.- Curva de calibración del tercer análisis

4.8 Fiagrama y curva de calibración de agua purificada

La figura 44 muestra el Fiagrama obtenido de la muestra de agua purificada y formaldehído utilizando las concentraciones desde 2 mg/L hasta 20.4 mg/L, realizando la lectura por triplicado.

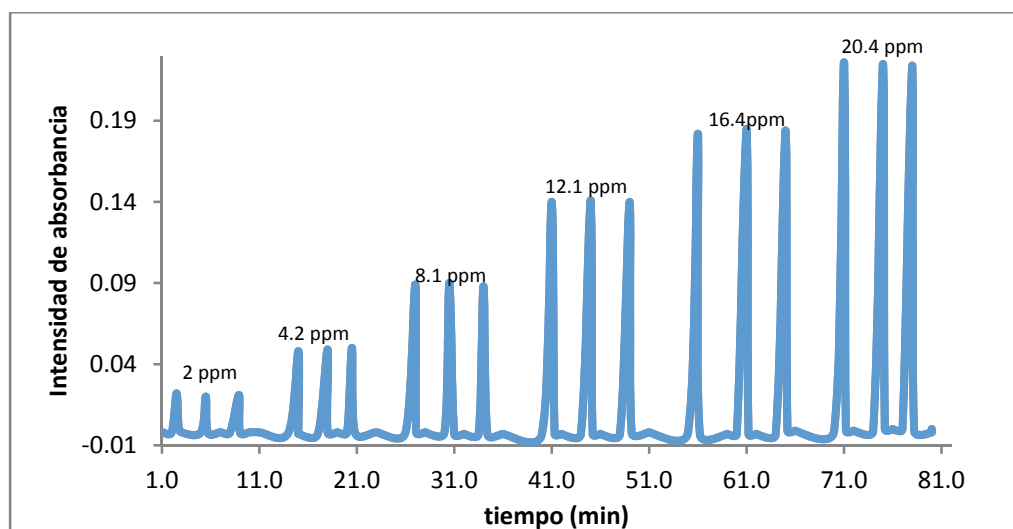


Figura 43.- Fiagrama de curva de calibración en análisis de agua purificada.

La figura 44 muestra la curva de calibración que se obtuvo con las lecturas del agua purificada y formaldehído

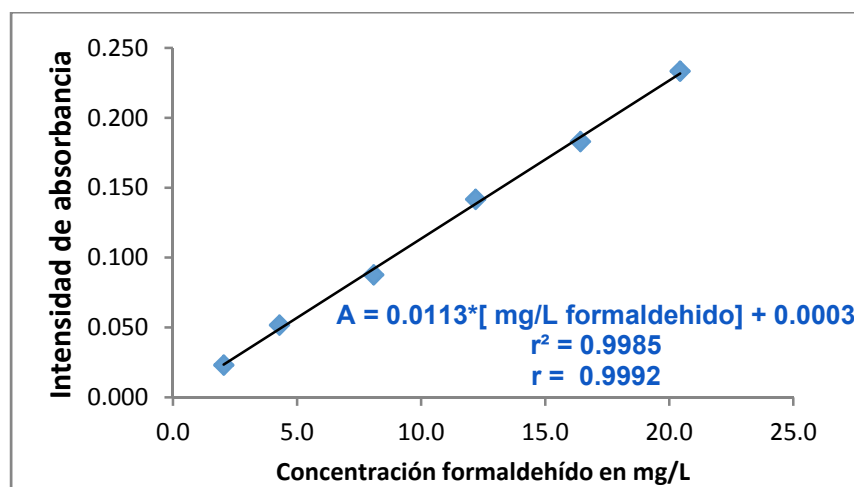


Figura 44.- Curva de calibración con agua purificada.

4.9 Análisis de interferencias

La tabla 11 muestra las posibles interferencias del ion cloro (desde 1 mg L⁻¹ hasta 260 mg L⁻¹) y del ion cobre (desde 1 mg L⁻¹ hasta 14.5 mg L⁻¹) en el método.

Tabla 11.- Interferencias de Cl⁻ y Cu⁺

Interferencia analizada mg L ⁻¹	concentración de formaldehído mg L ⁻¹	
	tiempo (min)	
	0	60
Cl ⁻		
1	16	17
15	15	15
45	15	15
260	14	16
Cu ⁺		
1.0	17	13
2.0	15	15
4.0	16	18
8.0	16	15
14.5	18	15

5. DISCUSIÓN



5.1 Análisis de varianza diseño factorial 2^4

En el análisis de varianza del diseño factorial 2^4 encontramos que 2 efectos tienen un valor-p menor que el nivel de significancia de 0.05, la temperatura y el tamaño del reactor, indicando que existe significancia estadística al 95.0% de confianza. En la gráfica de Pareto (figura 26) se puede observar que la temperatura y el tamaño del reactor tienen una gran influencia positiva para maximizar el valor de la absorbancia. También podemos observar esto en la gráfica de efectos principales para absorbancia (figura 27) ya que nos muestra que un valor alto de temperatura, y la longitud más grande del reactor incrementan el valor de la absorbancia, así como un valor bajo de concentración de 2,4-pentanodiona da un valor más elevado para absorbancia.

5.2 Valores óptimos del diseño factorial 2^4

De acuerdo al análisis de varianza, los valores óptimos para maximizar la absorbancia de cada factor experimental son: temperatura a 100 °C, el tamaño de reactor de 500 cm, concentración de 2,4-pentanodiona 0.196 M (1 mL / 50 mL) y un volumen de inyección a 300 μ L. Con estos valores se hizo una curva de calibración encontrando que la señal analítica con un volumen de inyección de 300 μ L daba un doble pico, así que se decidió disminuirlo hasta un valor de 140 μ L.

Para la 2,4-pentanodiaona como lo muestra el diagrama de Pareto (figura 26) y la figura que muestra la influencia de los factores (figura 27), no cambia mucho al utilizar la concentración 0.196 M o la de 0.587 M, así que se decidió dejar la concentración de 0.196 M para reducir el gasto del reactivo.

5.3 Diseño Central Compuesto $2^{3+estrella}$

Una vez encontrado los valores óptimos en el diseño de experimentos factorial 2^4 , se continuo con un diseño central compuesto para obtener el valor óptimo de los siguientes factores: la velocidad de bomba (15 a 25 rpm), el valor de pH para la disolución de acetato de amonio (4 a 8 unidades de pH) y el tamaño del reactor (500 a 800 cm), este último se volvió a seleccionar, ya que en las gráficas del diseño factorial 2^4 (figura 28) se apreciaba que entre más grande era, más aumentaba el valor de la absorbancia.

En el diagrama de efectos principales (figura 31) como en la gráfica de superficie de respuesta (figura 33) se puede observar que el valor del pH entre más bajo mejor intensidad de absorbancia da. También que entre más alto es la medida del reactor más aumenta la absorbancia. Para la velocidad de la bomba peristáltica un valor bajo ofrece una mejor intensidad de absorbancia pero el análisis se vuelve lento y por lo tanto impráctico al momento de realizar el análisis de muchas muestras. También un valor alto de la velocidad de la bomba da una intensidad mayor pero provoca un incremento en la generación de burbujas de aire que entran al sistema FIA, por esta razón se seleccionó una velocidad de 20 rpm.

Para encontrar el valor óptimo del pH se seleccionó el valor de 4 unidades de pH, ya que se obtiene una señal más alta (figura 33). Para el valor del reactor se revisó que entre más grande sea más alta es la señal así que se dejó en 900 cm ya que se obtiene una señal alta y no es muy tardado analizar.

Una vez realizado los dos diseños de experimentos, se obtuvieron como valores óptimos para los factores experimentales los siguientes:

- Velocidad de bomba: 20 rpm
- Temperatura: 100 °C
- pH disolución de acetato de amonio: 4 unidades de pH
- Concentración de 2,4-pentanodiona: 0.196 M (1 mL / 50 mL)
- Medida de reactor: 900 cm
- Volumen de inyección: 140 μ L

5.4 Análisis de formaldehído

Una vez que se obtuvieron los valores óptimos de los factores experimentales se realizaron varias curvas de calibración para ver hasta que concentración el método seguía teniendo una linealidad aceptable, encontrando que aún mantenía una linealidad a 20 mg/L, a partir de esto se tomó la decisión de realizar la medición de formaldehído en un rango de 2 a 20 mg/L. Para realizar la curva de calibración se utilizó 2,4-pentanodiona a 0.196 M y buffer de acetato de amonio ajustado con ácido acético a pH=4. Se inyectaron 140 μ L de disoluciones estándar de formaldehído, la velocidad de inyección para los reactivos fue de 0.2 mL/min. La temperatura del reactor de 900 cm se mantuvo entre 98-100°C y la cuantificación del complejo formado DDL se hizo a una longitud de onda de 415 nm cuya intensidad de color amarillo es proporcional a la concentración de formaldehído en el estándar.

6. CONCLUSIONES



Se logró optimizar la cuantificación de formaldehído en agua, este método es más rápido que el reportado en la norma oficial mexicana para agua purificada en la cual proponen usar cromatografía de líquidos que es una técnica más cara y se invierte una gran cantidad de tiempo. La generación de residuo por la técnica propuesta es pequeña lo que es ambientalmente amigable, el rango lineal es más amplio va de 2 a 20 mg/L de formaldehído, para el caso de cromatografía de líquidos se propone que se realice una curva de 0.25 a 5 mg/L y además genera metanol como residuo el cual es toxico para el analista y el medio ambiente.

7. REFERENCIAS



- [1] Environmental health practitioner manual: a resource manual for environmental health practitioners working with aboriginal and torres strait islander communities (2010); <http://www.health.gov.au/internet/publications/publishing.nsf/Content/ohp-enhealth-manual-atsi-cnt-l~ohp-enhealth-manual-atsi-cnt-l-ch6~ohp-enhealth-manual-atsi-cnt-l-ch6.1> (Consultado, mayo 2015)
- [2] Agua superficial, Categorías y tipos de masas de agua; <http://www.mapama.gob.es/es/agua/temas/estado-y-calidad-de-las-aguas/aguas-superficiales/categorias-y-tipos-de-masas-de-agua/default.aspx> (consultado, diciembre 2015)
- [3] Especificaciones técnicas, captación de agua de lluvia para consumo humano; Lima 2003 <http://www.bvsde.paho.org/bvsacd/cosude/i.pdf> (consultado, diciembre 2015)
- [4] Pozos profundos Santiago, 2000 <http://documentos.dga.cl/SUB3094.pdf> (consultado, diciembre 2015)
- [5] Patrick Sullivan, Franklin J. Agardy, James J.J. Clark; The Environmental Science of Drinking Water Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005, 17-19
- [6] Norma Oficial Mexicana NOM-002-SEMARNAT-1996, Que Establece los Límites Máximos Permisibles de Contaminantes en las Descargas de Aguas Residuales a los Sistemas de Alcantarillado Urbano o Municipal. <http://www.semarnat.gob.mx/leyes-y-normas/normas-oficiales-mexicanas> (consultado, mayo 2015)
- [7] I. Xagorarakí, D. Kuo Water Pollution: Emerging Contaminants Associated with Drinking Water; International Encyclopedia of Public Health; 2008, 539–550
- [8] Raquel B.R. Mesquita, A. O.S.S. Rangel. *A review on sequential injection methods for water analysis*. Analytical Chimica Acta, 648 (2009) 7-22.
- [9] Ground Water and Drinking Water <http://www.epa.gov/your-drinking-water/basic-information-about-your-drinking-water> (consultado, diciembre 2015)
- [10] Comisión Nacional Del Agua <http://www.gob.mx/conagua/acciones-y-programas/historia-de-la-comision-nacional-del-agua-conagua> (consultado, diciembre 2015)
- [11] Ley de Aguas Nacionales, http://www.diputados.gob.mx/LeyesBiblio/pdf/16_240316.pdf (consultado, diciembre 2015)
- [12] Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales <http://www.gob.mx/semarnat> [Recurso electrónico] (consultado, diciembre 2015)
- [13] Reglamento de la Ley del Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente del Estado de Baja California en Materia de Prevención y Control de la Contaminación del Agua, El Suelo y la Atmosfera. Publicado en el Periódico Oficial No. 51, de Fecha 10 de diciembre de 1993, sección II, tomo C.
- [14] Guías para la calidad del agua potable [recurso electrónico] Tercera edición. I. Título. ISBN 92 4 154696 4 (Clasificación de la NLM: WA 675) © Organización Mundial de la Salud; 2006

- [15] Koji Kosaka, Mari Asami, Takahiko Nakai, Keiko Ohkubo, Shinya Echigo, Michihiro Akiba; Formaldehyde formation from tertiary amine derivatives during chlorination; Science of the Total Environment 488–489 (2014) 325–332
- [16] Maria Serrano, Isabel Montesinos, M.J. Cardador, Manuel Silva, Mercedes Gallego; Seasonal evaluation of the presence of 46 disinfection by-products throughout a drinking water treatment plant; Science of the Total Environment 517 (2015) 246–258
- [17] Ground Water and Drinking Water <https://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/table-regulated-drinking-water-contaminants> (consultado, mayo 2015)
- [18] Qiong Li, Mitsuko Oshima, Shoji Motomizu; Flow-injection spectrofluorometric determination of trace amounts of formaldehyde in water after derivatization with acetoacetanilide; Talanta 72 (2007) 1675–1680
- [19] Sigma-Aldrich Product Specification Fomaldehyde Solution ACS Reagent 37% http://www.sigmaaldrich.com/Graphics/COfAInfo/SigmaSAPQM/SPEC/25/252549/252549-BULK_SIAL.pdf (consultado, diciembre 2015)
- [20] Agencias para Sustancias Toxicas y el Registro de Enfermedades, Resúmenes de Salud Pública - Formaldehído (Formaldehyde) https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs111.html (consultado, diciembre 2015)
- [21] Tunga Salthammer; The formaldehyde dilemma; International Journal of Hygiene and Environmental Health 218 (2015) 433–436.
- [22] Yoshiyuki Kawakami, Yasuko Y. Maruo, Taro Nakagawa, Hiroyuki Saito, a screening method for detecting formaldehyde emitted from textile products; Measurement 62 (2015) 41–46.
- [23] Ligang Chen, Haiyan Jin , LiguangWang, Lei Sun, Haoyan Xu, Lan Ding, Aimin Yu, Hanqi Zhang; Dynamic ultrasound-assisted extraction coupled on-line with solid support derivatization and high-performance liquid chromatography for the determination of formaldehyde in textiles; Journal of Chromatography A, 1192 (2008) 89–94
- [24] Mary-Anne del Barrio, Jack Hu, Pengzu Zhou, Nina Cauchon; Simultaneous determination of formic acid and formaldehyde in pharmaceutical excipients using headspace GC/MS; Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis 41 (2006) 738–743
- [25] F. Bianchi, M. Careri, M. Musci, A. Mangia; Fish and food safety: Determination of formaldehyde in 12 fish species by SPME extraction and GC–MS analysis; Food Chemistry 100 (2007) 1049–1053
- [26] Corrado Lodovico Galli, Federico Bettin, Pierre Metra, Paola Fidente, Emiliano De Dominicis, Marina Marinovich; Novel analytical method to measure formaldehyde release from heated hair straightening cosmetic products: Impact on risk assessment; Regulatory Toxicology and Pharmacology 72 (2015) 562–568

- [27] Sergio Machado Corrêa, Graciela Arbilla , Eduardo Monteiro Martins , Simone Lorena Quitério, Claudinei de Souza Guimarães , Luciana Vanni Gatti; Five years of formaldehyde and acetaldehyde monitoring in the Rio de Janeiro downtown area e Brazil; Atmospheric Environment 44 (2010) 2302 – 2308
- [28] Pin Lv, Zhen A. Tang, Jun Yu, Feng T. Zhang, Guang F. Wei, Zheng X. Huang, Yann Hu; Study on a micro-gas sensor with SnO₂–NiO sensitive film for indoor formaldehyde detection; Sensors and Actuators B 132 (2008) 74–80
- [29] Kamil Motyka, Antonije Onjia, Pavel Mikuška, Zbyněk Večeřa; Flow-injection chemiluminescence determination of formaldehyde in water; Talanta 71 (2007) 900–905
- [30] Piyanete Sritharathikhun, Mitsuko Oshima, Shoji Motomizu; On-line collection/concentration of trace amounts of formaldehyde in air with chromatomembrane cell and its sensitive determination by flow injection technique coupled with spectrophotometric and fluorometric detection; Talanta 67 (2005) 1014–1022
- [31] Chia-Yen Lee a, Che-Ming Chiang b, Yu-Hsiang Wang a, Rong-Hua Mac; A self-heating gas sensor with integrated NiO thin-film for formaldehyde detection; Sensors and Actuators B 122 (2007) 503–510
- [32] B. Dong, X. Song, Y. Tang, W. Lin; A rapid and facile fluorimetric method for detecting formaldehyde, Sensors and Actuators B 222 (2016) 325–330
- [33] Wei Ren,, Longqiang Luo, Frank K. Tittel; Sensitive detection of formaldehyde using an interband cascade laser near 3.6 μm; Sensors and Actuators B 221 (2015) 1062–1068
- [34] Skoog, Douglas A; Leary,James J.; Análisis Instrumental; Editorial Mc. Graw-Hill 66-68; 1994
- [35] Carey,Francis A., Giuliano,Robert M.;Química Orgánica; Editorial Mc Graw-Hill interamericana 511,512,553-555; 2014
- [36] Galen W. Ewing; Métodos Instrumentales de Análisis Químicos; Editorial Mc Graw-Hill 48-50; 1978
- [37] FastTrack™ UV/VIS Spectroscopy http://www.mt.com/dam/Analytical/uv-vis/uv-pdf/uvvis-ds/30256113_V08.15_UVVIS_Datasheet_en_LR.pdf
- [38] Molina L. Tesis doctoral, *Análisis de principios activos y constituyentes naturales o contaminantes de alimentos mediante sensores luminiscentes en flujo*, universidad de JAEN, 2012, 29-33
- [39] Gary D. Christian, Química analítica Sexta Edición 2012 Editrial Mc Graw Hill; 660-672
- [40] Víctor Cerdà, Laura Ferrer, Jessica Avivar, Amalia Cerdà; Chapter 1 – Evolution and Description of the Principal flow Techniques, Flow Analysis, A Practical Guide, 2014, 1-42

- [41] Yebra-Biurrun, Flow Injection Analysis of Marine Samples, <https://es.slideshare.net/RonaldTalvat/flow-injection-analysis-of-marine-samples> (consultado, diciembre 2015)
- [42] Segura J. M., Comparación entre técnicas de flujo para el análisis y control en la industria química; Ingeniería química, ISSN 0210-2064, 449, 2007, 94-96
- [43] Ruzicka J., Hansen E.; Flow Injection Analysis; editorial John Wiley & Sons, Inc.; Segunda Edición; 1988
- [44] Ruiz A., Tesis doctoral: Nuevas contribuciones al análisis por inyección en flujo continuo con detección espectroscópica en fase sólida, Universidad de JAEN, 1999, 10
- [45] Gutiérrez H., De La Vara R., Análisis y Diseño de Experimentos. Mc Graw-Hill, 2012, Tercera Edición, 368-371
- [46] Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos, Decima Edición 2011, Vol. 1
- [47] T. Nash, The colorimetric estimation of formaldehyde by means of the Hantzsch reaction, Biochem J. 1953 Oct; 55(3): 416–421.
- [48] Nobutoshi Kiba, Limin Sun, Shinya Yokose, Masaki Tachibana Kazue, Tani Takashi Suzuki; Determination of nano-molar levels of formaldehyde in drinking water using Flow-injection system with immobilized formaldehyde dehydrogenase after off-line solid-phase extraction, Analytica Chimica Acta 378 (1999) 169-175.
-

8. *ANEXOS*



8.1 Carta de invitación para estancia en UNAM



Dr. Luis Enrique Palafox Maestre

Director de la Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería

Universidad Autónoma de Baja California

Presente

Es un placer aceptar a **Ángela Lorena Martínez Acevedo** alumna inscrita en el programa de MAESTRIA Y DOCTORADO EN CIENCIAS E INGENIERIA de la UABC con matrícula **253749** para que realice una estancia de investigación del 7 de abril al 11 de abril del 2014 en el laboratorio de Métodos de Flujo Continuo, del que soy responsable, en la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México.

La Q.I Martínez Acevedo participará en el proyecto **"Cuantificación de formaldehído usando un método de inyección secuencial y detección fluorimétrica"**

Agradezco de antemano su atención y quedo a sus órdenes.

Atentamente

"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"

Ciudad Universitaria, México D.F. a 21 de marzo del 2014

Una firma manuscrita en tinta, que parece ser la de la Dra. María del Pilar Cañizares Macías.

Dra. María del Pilar Cañizares Macías

Responsable del Laboratorio de Métodos de Flujo Continuo

Facultad de Química

Universidad Nacional Autónoma de México

8.2 Constancia de aceptación en el Congreso Nacional de Química Analítica XXVII



Asociación Mexicana de Química Analítica, A.C.

presidente@amqa.org.mx

secretario@amqa.org.mx

México D.F. a 31 de mayo del 2014

Estimados colegas:

**Ángela Lorena Martínez Acevedo, Eugenia Gabriela Carrillo Cedillo
María del Pilar Cañizares Macías, Gerardo Cesar Díaz Trujillo**

Por este conducto, es un placer informarles que su trabajo de investigación:

**CUANTIFICACION ESPECTROFOTOMETRICA DE FORMALDEHIDO POR
ANALISIS DE INYECCION EN FLUJO**

aceptado por el Comité Científico con la clave **MA14**, se presentará en la sesión de **MEDIO AMBIENTE** en la modalidad de **CARTEL**, en el tercer Patio del edificio Carolino, el próximo **Jueves 26 de junio del 2014 de 16 a 18 h** en el XXVII Congreso Nacional de Química Analítica, el cual se llevará a cabo del 25 al 27 de junio de 2014 en las instalaciones del Edificio Carolino de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla en la ciudad de Puebla.

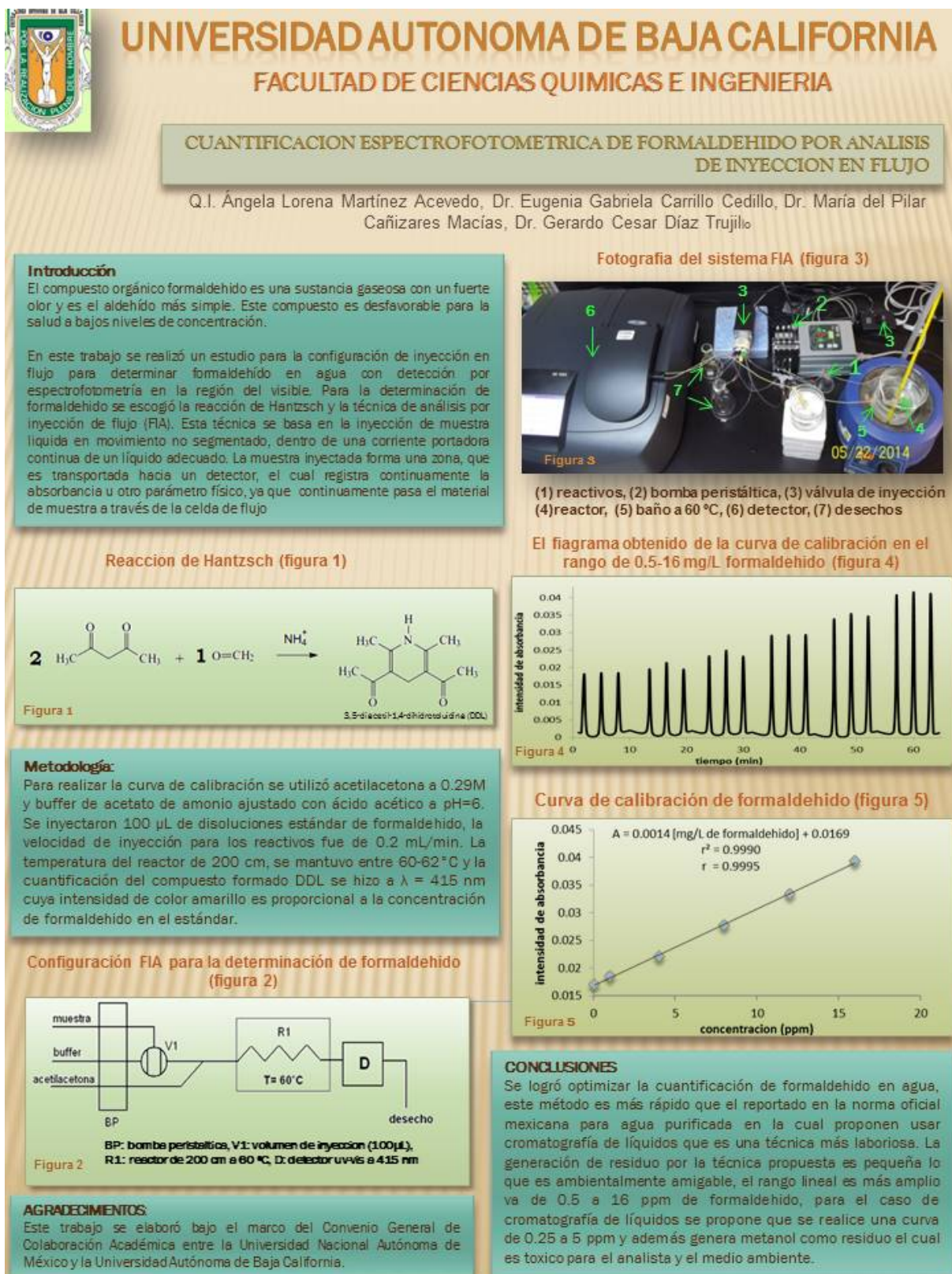
Sin más por el momento, reciban un afectuoso saludo.

ATENTAMENTE

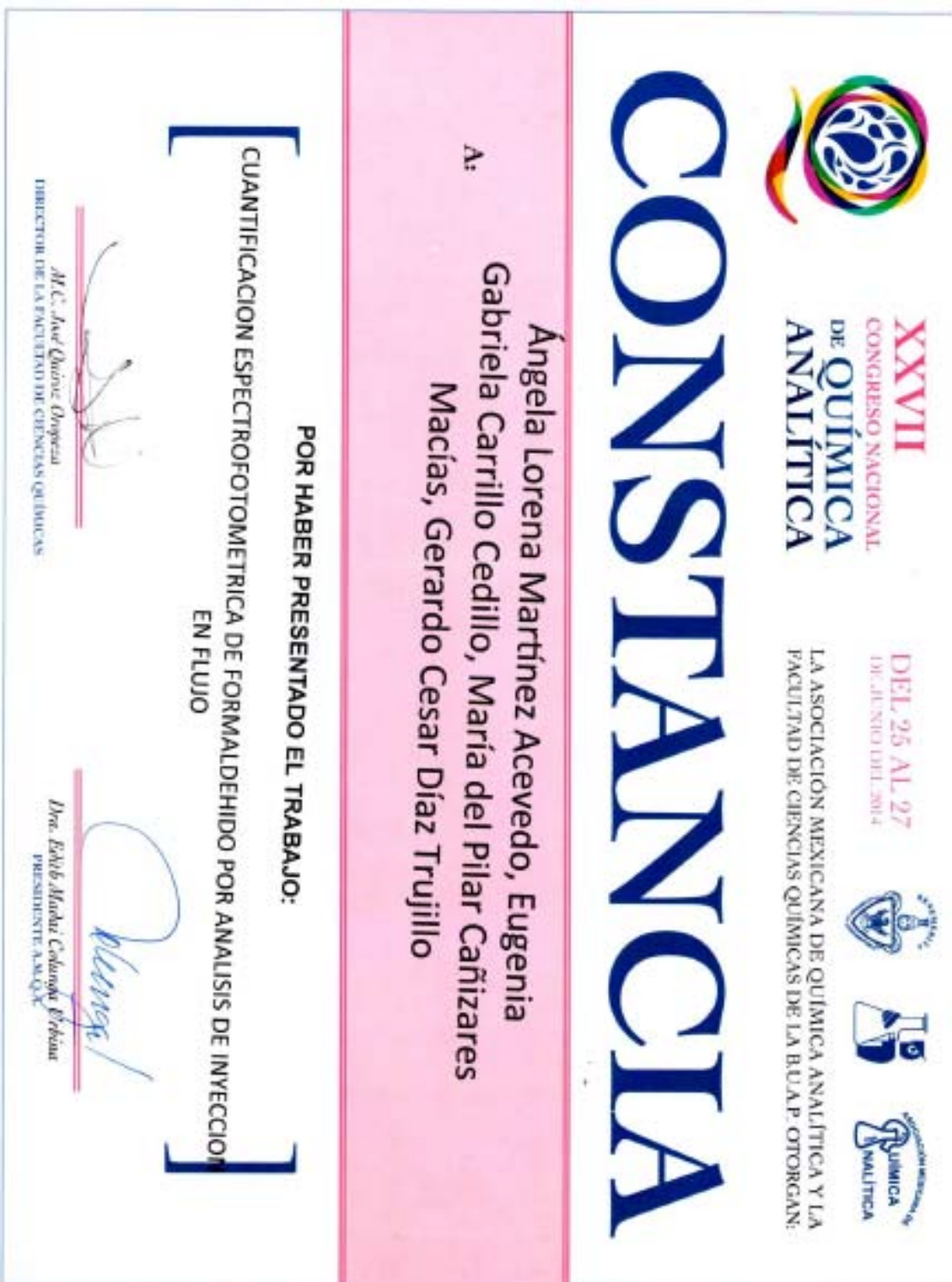
Dra. Edith Madai Colunga Urbina
Presidenta de la AMQA

Dra. Ma. Guadalupe Pérez Caballero
Presidenta en turno de la Junta de Representantes

8.3 Cartel de cuantificación espectrofotométrica de formaldehído en agua por análisis de inyección en flujo



8.4 Constancia y extenso de participación en el Congreso Nacional de Química Analítica XXVII





CUANTIFICACION ESPECTROFOTOMETRICA DE FORMALDEHIDO POR ANALISIS DE INYECCION EN FLUJO

Ángela Lorena Martínez Acevedo⁽¹⁾, Eugenia Gabriela Carrillo Cedillo^{(1)*}
María del Pilar Cañizares Macías⁽²⁾, Gerardo Cesar Díaz Trujillo⁽¹⁾

(1)Universidad Autónoma de Baja California, FCQI, Tijuana B.C. México Calzada Universidad No.14418 Parque Industrial Internacional Tijuana B.C. CP 22390, Tel: (664) 9797505 Ext. 54317 Fax. (664) 6-82-27-90, martinez.angela@uabc.edu.mx

(2) Facultad de Química, Departamento de Química Analítica, Universidad Nacional Autónoma de México, México D.F, 04510, México

INTRODUCCIÓN

El compuesto orgánico formaldehído es una sustancia gaseosa con un fuerte olor y es el aldehído más simple. Este compuesto es desfavorable para la salud a bajos niveles de concentración. El formaldehído puede causar irritación de los ojos, nariz, garganta y piel. Además, las personas con asma pueden ser más sensibles a los efectos del formaldehído inhalado. Por lo tanto, el formaldehído es una de las sustancias analíticamente interesantes en medio acuático y aire como un contaminante del medio ambiente. Aunque el formaldehído es un gas a temperatura ambiente, es fácilmente soluble en agua. En un medio acuoso, el formaldehído puede polimerizar y sólo un poco de formaldehído queda en forma de monómero H_2CO . La administración oral de altas cantidades de formaldehído puede causar dolor severo, vómitos, coma y posible muerte. El formaldehído puede entrar al agua potable como resultado de las actividades humanas; las fuentes principales son la descarga de desechos industriales y procesos de tratamiento de aguas oxidativas como la ozonización y cloración. [1]

Recientemente, la Agencia Internacional para la Investigación sobre el Cáncer (IARC) lo clasificó como " cancerígeno para los seres humanos " en el Grupo 1. Una ingesta diaria admisible (IDA) de 0,2 mg / kg de peso corporal se ha establecido por la Agencia de Protección Ambiental de EE.UU. (EPA) para el formaldehído [2].

Para la determinación de formaldehído se escogió la reacción de Hantzsch y la técnica de análisis por inyección de flujo (FIA). Esta técnica se basa en la inyección de muestra líquida en movimiento no segmentado, dentro de una corriente portadora continua de un líquido adecuado. La muestra inyectada forma una zona, que es transportada hacia un detector, el cual registra continuamente la absorbancia u otro parámetro físico, ya que continuamente pasa el material de muestra a través de la celda de flujo [3].

En este trabajo se realizó un estudio para la configuración de inyección en flujo para determinar formaldehído en agua con detección por espectrofotometría en la región del visible.

EXPERIMENTACIÓN

Equipos: Espectrofotómetro Varian Cary de doble haz, Bomba peristáltica ISMATEC digital de cuatro canales y válvula de inyección Upchurch Scientific V451 de 6 puertos.

Reactivos: Disolución de Formaldehído 37% en H₂O (Sigma-Aldrich), acetato de amonio 98% (Sigma-Aldrich), acetilacetona 99% (Sigma-Aldrich), ácido Acético 99.7% (Sigma-Aldrich), hidróxido de amonio 28.0-30.0% (Fermont)

Metodología: Para realizar la curva de calibración se utilizó acetilacetona a 0.29 M y buffer de acetato de amonio ajustado con ácido acético a pH=6. Se inyectaron 100 μ L de disoluciones estándar de formaldehído, la velocidad de inyección para los reactivos fue de 0.2 mL/min. La temperatura del reactor de 200 cm se mantuvo entre 60-62°C y la cuantificación del compuesto formado DDL se hizo a $\lambda = 415$ nm cuya intensidad de color amarillo es proporcional a la concentración de formaldehído en el estándar.

La configuración del sistema de análisis de inyección en flujo (FIA) se muestra en la figura 1.

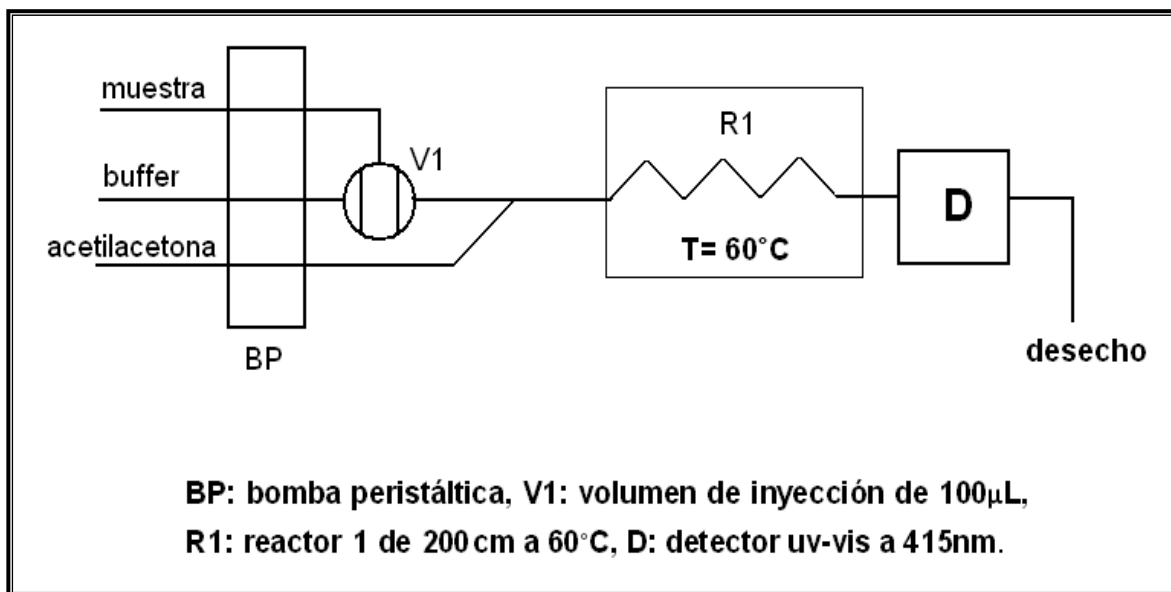


Figura 1. Configuración FIA para la determinación de formaldehído

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La reacción de Hantzsch (ver figura 2) es comúnmente utilizada para la determinación de formaldehído al cuantificarse la cantidad de 3,5-diacetil-1,4-dihidrotoluidina (DDL) formada a partir de la reacción de formaldehído con acetilacetona en presencia de sales de amonio [4]

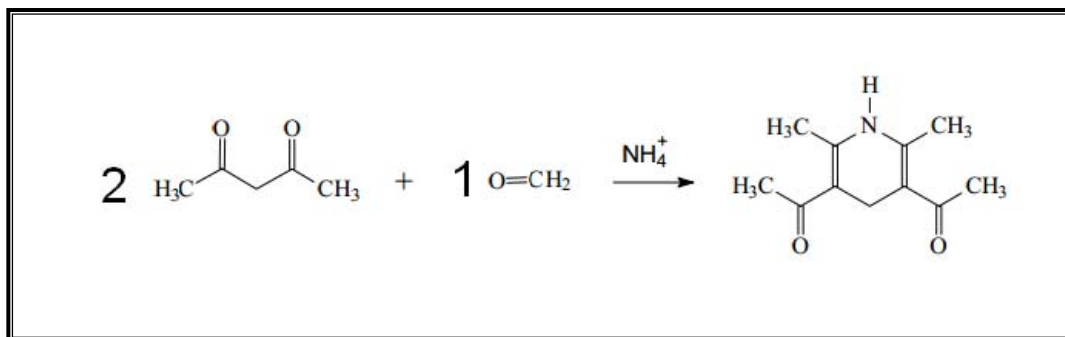


Figura 2. Reacción de Hantzsch

Para realizar la curva de calibración (ver figura 3) se prepararon estándares de formaldehído en agua a las siguientes concentraciones: 0.5, 1.0, 4.0, 8.0, 12.0 y 16 ppm, obteniendo la siguiente ecuación de regresión:

$$A = (0.0014 \pm 2.1392 \text{E}^{-05}) * [\text{mg/L de formaldehído}] + (0.0169 \pm 1.9154 \text{E}^{-04})$$

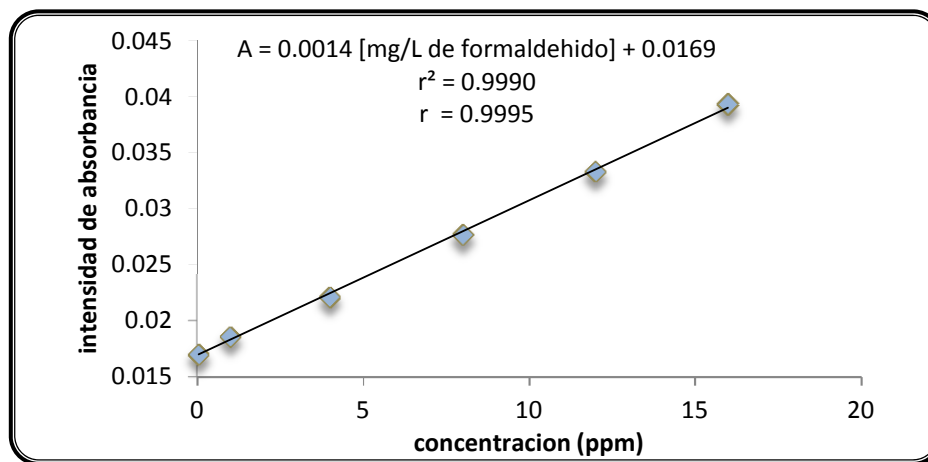


Figura 3. Curva de calibración de formaldehído

El diagrama obtenido de la curva de calibración en el rango de 0.5-16 mg/L formaldehído se muestra en la Figura 4.

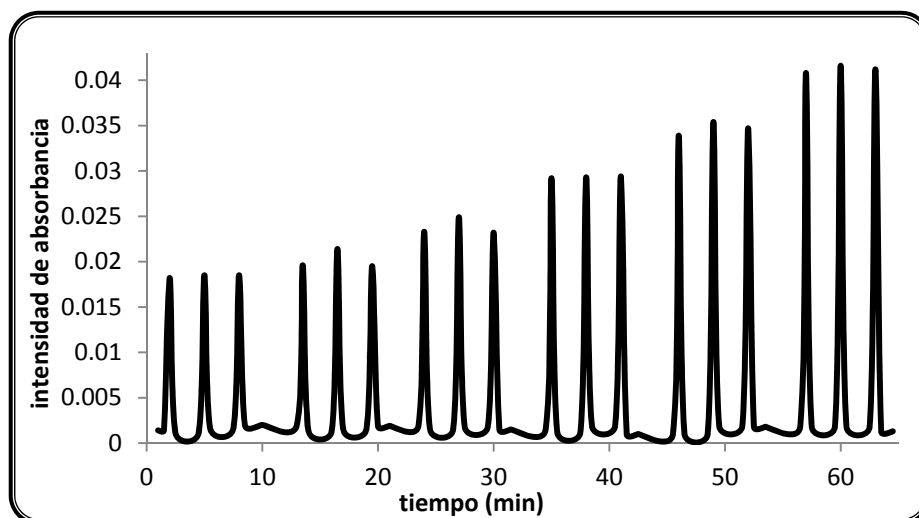


Figura 4 Diagrama para formaldehído de 0.5-16 mg/L

CONCLUSIONES

Se logró optimizar la cuantificación de formaldehído en agua, este método es más rápido que el reportado en la norma oficial mexicana para agua purificada en la cual proponen usar cromatografía de líquidos que es una técnica más laboriosa. La generación de residuo por la técnica propuesta es pequeña lo que es ambientalmente amigable, el rango lineal es más amplio va de 0.5 a 16 ppm de formaldehído, para el caso de cromatografía de líquidos se propone que se realice una curva de 0.25 a 5 ppm y además genera metanol como residuo el cual es tóxico para el analista y el medio ambiente.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se elaboró bajo el marco del Convenio General de Colaboración Académica entre la Universidad Nacional Autónoma de México y la Universidad Autónoma de Baja California.

REFERENCIAS

- [1] Q. Li, «Flow-injection spectrofluorometric determination of trace amounts of formaldehyde in water after derivatization with acetoacetanilide,» *Talanta*, (2007), Vol. 72, 1675-1680
- [2] Z. Xiao-Qing y Z. Zhi-Qi, «Microwave-assisted on-line derivatization for sensitive flow injection fluorometric determination of formaldehyde in some foods,» *Talanta*, (2009), Vol. 80, 242-245
- [3] J. Ružicka y E. H. Hansen, de *Flow Injection Analysis*, (1988), 14.
- [4] T. Nash, «The colorimetric estimation of formaldehyde by means of the Hantzsch reaction,» *Biochem J*, (1953), Vol. 55 416-421.