



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA

**"Análisis de la tetrabromofenilporfirina
sulfonada como sensor de Cd^{2+} "**

TESIS PARA OBTENER EL TÍTULO DE
Licenciado en Químico Farmacobiólogo

Presenta:

pQFB. Cosme Benito Cortes

Director de Tesis:

Dr. José Luis Gárate Morales

Asesora de Tesis:

Dra. María Obdulia Sánchez Guadarrama



Facultad de Ciencias Químicas BUAP

Octubre 2025

*“La vida son momentos que hay que aprovechar al máximo,
siempre disfrutando del hoy porque después nada será como antes,
hay que valorar y ser felices.*

*Nunca te conformes persigue tus sueños, cree en ti porque no hay
persona que no corone y aquí corona el que se aferra.*

*Valora a las personas que están a tu lado, ten presente que solo son
momentos, puedes arrepentirte de no haber disfrutado cada uno de
esos momentos. ”*

"FORTIS FORTUNA ADIUVAT"

Agradecimientos

Agradezco a mi director de tesis Dr. José Luis Garate Morales por compartirme su conocimiento y orientación para la elaboración de este trabajo, así como agradezco su comprensión, paciencia y sobre todo por apoyarme con su conocimiento adquirido durante años.

A mi asesora de tesis Dra. María Obdulia Sánchez Guadarrama, por su apoyo para complementar el trabajo y fomentar mi crecimiento académico, así como la confianza para aceptar colaborar con este trabajo.

A los miembros del comité evaluador Dra. Adriana Hernández Calva, Dra. Dolores Judith Caballero Jiménez y MCs. Armando Lozada Cortes los cuales dedicaron tiempo y conocimientos durante la revisión de este trabajo contribuyendo con valiosas aportaciones las cuales ayudaron a enriquecer este trabajo.

A todo el departamento de Química Analítica, así como a los colaboradores del mismo los cuales me brindaron todas las facilidades para poder realizar este proyecto. A cada uno de mis compañeros en el departamento Sahit, Balderas, José, Erick, Brenda, Jesús, Saul, Ulises y a cada una de las personas que contribuyeron en la elaboración de este proyecto

También a mis profesores que formaron parte de mi crecimiento académico con cada uno de los retos que me ponían en el camino, gracias por fomentar ese espíritu de lucha que ayudo a formar a este nuevo profesionista.

A todos y cada uno de ustedes ¡Muchas gracias!

Cosme Benito Cortes

Dedicatorias

Este trabajo de investigación es dedicado a mis familiares y amigos, cada uno aportando enseñanzas y consejos durante el proceso lo agradezco infinitamente, siempre estarán en mi corazón.

A mis padres, a los cuales les agradezco el apoyo durante toda mi vida, así como su aliento en todo este proceso, cada enseñanza y cada consejo que me daban los cuales fueron muy valiosos durante todo este proceso y cada regaño que me regreso al camino correcto en verdad gracias por todo los quiero demasiado.

A el amor de mi vida, Mel muchísimas gracias por todo el apoyo y los consejos los cuales fueron muy importantes para continuar con este proceso, el estar escuchando mis ensayos sobre el trabajo y el entender de cada cosa que te contaba con tal de dar una opinión constructiva para el proyecto, así como por todos los consejos y las palabras de aliento durante todo este proceso no sabes cuanto sirvieron para poder finalizar este proyecto en verdad gracias por todo te amo demasiado.

Este trabajo es por y para ustedes

Contenido

Lista de abreviaturas	7
Resumen.....	8
Abstract	9
Antecedentes	10
Porfirinas.....	10
Síntesis de porfirinas.....	11
Método Alder-Longo	11
Método de sulfonación	11
Porfirinas y espectrofotometría UV-vis.....	12
Sensor químico colorimétrico.....	13
Metales pesados	14
Cadmio	15
Zinc	16
Mercurio	16
Métodos de análisis	17
Espectrometría de absorción atómica	17
Técnicas fotométricas y electroquímicas	18
Planteamiento del problema	19
Justificación	19
Hipótesis.....	20
Trabajo H1	20
Nula H0	20
Objetivos.....	20
General	20
Específicos	20

Metodología.....	21
Material y reactivos	21
Instrumentación	21
Síntesis de 5,10,15,20-tetrakis(4-bromofenil) porfirina, (TBrPP).....	21
Síntesis de 5,5',5'',5'''-(porfirina-5,10,15,20-tetrail)tetrakis(2-bromobenzenosulfonato) de sodio (TBrPP(SO ₃ Na) ₄)	22
Caracterización de porfirinas.....	23
Caracterización por espectroscopía infrarroja FTIR.....	23
Caracterización por espectroscopía infrarroja FTIR-ATR	24
Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear de ¹ H	24
Métodos de valoración para actividad de las porfirinas siendo sensores colorimétricos para iones metálicos.....	24
Valoración de TBrPP(SO ₃ Na) ₄ con acetato de zinc por UV-Vis.....	24
Valoración de TBrPP(SO ₃ Na) ₄ con acetato de cadmio por UV-Vis	25
Valoración en agua desionizada de TBrPP(SO ₃ Na) ₄ con acetato de cadmio por UV-Vis	26
Valoración de TBrPP(SO ₃ Na) ₄ con acetato de mercurio por UV-Vis	26
Resultados y discusión	28
Síntesis	28
Métodos de caracterización.....	29
Espectros UV-Vis de las porfirinas	29
Espectroscopía infrarroja FTIR.....	32
Espectroscopía infrarroja FTIR-ATR	34
Resonancia Magnética Nuclear de ¹ H (RMN ¹ H)	36
Curvas de valoración por espectroscopía UV-Vis.....	38
Valoración de TBrPP(SO ₃ Na) ₄ con acetato de zinc en UV-Vis	39
Valoración de TBrPP(SO ₃ Na) ₄ con acetato de cadmio en UV-Vis	41

Valoración de TBrPP sulfonada con acetato de mercurio en UV-Vis	59
Conclusiones.....	61
Perspectivas	61
Apéndice	62
Reproductibilidad	62
Valoración en agua desionizada de TBrPP sulfonada con acetato de cadmio en UV-Vis	63

Lista de abreviaturas

TBrPP	5,10,15,20-tetrakis(4-bromofenil) porfirina
TBrPP(SO₃Na)₄	5,5',5'',5'''-(porfirina-5,10,15,20-tetrail)tetrakis(2-bromobencenosulfonato) de sodio
FT-IR	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier
KBr	Bromuro de potasio
ATR	Reflectancia total atenuada
CDCl₃	Cloroformo deuterado
DMSO-d₆	Dimetilsulfóxido deuterado
CD₃OD	Metanol deuterado
D₂O	Agua deuterada

Resumen

En este trabajo de investigación se evalúa la capacidad de la 5,10,15,20-tetrakis(4-bromofenil) porfirina (TBrPP) sulfonada como sensor colorimétrico de los iones metálicos del grupo 12, usando metanol como disolvente para su cuantificación por medio de espectroscopia UV-Visible. Se reporta la evaluación de la reacción de 5,5',5'',5'''-(porfirina-5,10,15,20-tetra)tetakis(2-bromobenzenosulfonato) de sodio $\text{TBrPP}(\text{SO}_3\text{Na})_4$ con el acetato de cadmio por espectroscopia UV-Vis, observándose un cambio gradual en la absorbancia de la banda Soret en 418 nm a medida que se aumenta la concentración del ion metálico, además de un punto isobéptico en 430 nm que descarta procesos de dilución en la reacción; el mismo fenómeno ocurre con el acetato de zinc y acetato de mercurio(II).

En los espectros de UV-vis de los compuestos de coordinación entre los iones metálicos Zn^{2+} , Cd^{2+} y Hg^{2+} se observa un desplazamiento batocrómico de la banda Soret y la pérdida de dos bandas Q, lo que demuestra la incorporación del ion metálico en el núcleo de la porfirina.

Al comparar los espectros de $\text{TBrPP}(\text{SO}_3\text{Na})_4$ y $\text{TBrPP}(\text{SO}_3\text{Na})_4$ adicionada con el ion Cd^{2+} se observa el desplazamiento batocrómico de la banda Soret, sin embargo, con los otros iones metálicos de Zn^{2+} y Hg^{2+} no se observa este cambio, solo se observa la dilución de la muestra original.

La evidencia espectrofotométrica de la investigación indica que la TBrPP sulfonada funciona como un sensor colorimétrico selectivo para el ion Cd^{2+} en comparación con sus congéneres Zn^{2+} y Hg^{2+} logrando establecer un método sencillo y accesible, en comparación con otros métodos instrumentales.

Palabras clave: Porphirina, Sulfonada, Cadmio, Metanol, UV-Visible, Selectiva.

Abstract

In this research work, the capacity of sulfonated 5,10,15,20-tetrakis(4-bromophenyl) porphyrin (TBrPP) as a colorimetric sensor of group 12 metal ions is evaluated, using methanol as a solvent for its quantification by means of UV-Visible spectroscopy. The evaluation of the reaction of 5,5',5'',5'''-(porphyrin-5,10,15,20-tetrayl)tetrakis(2-bromobenzenesulfonate) sodium TBrPP(SO₃Na)₄ with cadmium acetate by UV-Vis spectroscopy is reported, observing a gradual change in the absorbance of the Soret band at 418 nm as the concentration of the metal ion increases, in addition to an isosbestic point at 430 nm that rules out dilution processes in the reaction; The same phenomenon occurs with zinc acetate and mercury(II) acetate.

In the UV-vis spectra of the coordination compounds between the metal ions Zn²⁺, Cd²⁺, and Hg²⁺, a bathochromic shift of the Soret band and the loss of two Q bands are observed, demonstrating the incorporation of the metal ion into the porphyrin nucleus.

Comparing the spectra of TBrPP(SO₃Na)₄ and TBrPP(SO₃Na)₄ added with the Cd²⁺ ion reveals a bathochromic shift of the Soret band. However, with the other metal ions Zn²⁺ and Hg²⁺, this shift is not observed; only the dilution of the original sample is observed.

Spectrophotometric evidence from the research indicates that sulfonated TBrPP functions as a selective colorimetric sensor for the Cd²⁺ ion compared to its congeners Zn²⁺ and Hg²⁺, establishing a simple and accessible method, compared to other instrumental methods.

Keywords: Porphyrin, Sulfonated, Cadmium, Methanol, UV-Visible, Selective.

Antecedentes

Porfirinas

Las porfirinas son sistemas macrocíclicos formados por cuatro anillos pirrólicos unidos por cuatro puentes metino, como se observa en la Figura 1. La coloración intensa de las porfirinas proviene de su sistema extendido de 11 enlaces- π . Estas moléculas absorben luz en el rango visible y tienen un espectro de absorción muy característico resultante de las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$. El tipo de espectro de absorción depende de la estructura de la porfirina y/o de la presencia de algún metal.¹

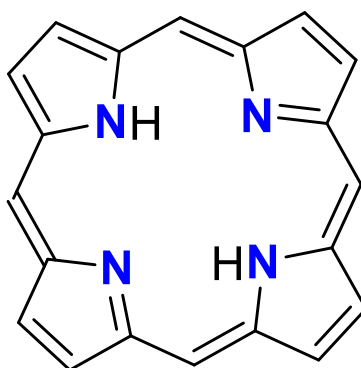


Figura 1. Estructura del anillo porfirinico.

Los sustituyentes de los anillos porfíricos se adhieren en las posiciones β y *meso*, como se muestra en la Figura 2. La funcionalización de las posiciones β -pirrólicas requieren la introducción de los sustituyentes en la síntesis previa al anillo porfirinico, las posiciones *meso*, son funcionalizadas en el proceso de síntesis del anillo porfirinico. Las porfirinas β -sustituidas tienen la ventaja de ser semejantes a las bio-porfirinas, caso opuesto de las *meso*-sustituidas; sin embargo, son de síntesis fácil y poseen una gran variedad de aplicaciones.²

¹ Kuzmin S.M.; Chulovskaya S.A.; Parfenyuk V.I. Advances in Colloid and Interface Science Volume 253, March 2018, 23-34

² Ortega, H. Porfirinas Solubles en Agua: Síntesis, Homoasociación y Propiedades Fotofísicas de Porfirinas Sulfonadas 5,15-Difenilsustituidas Tesis Universidad de Barcelona 2010, 5-25

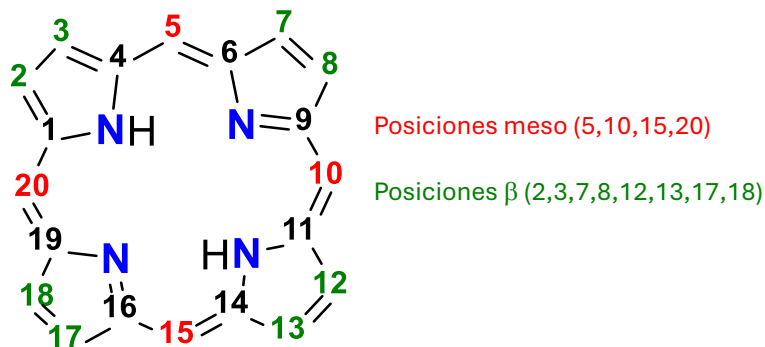


Figura 2. Posiciones de sustitución del anillo porfirínico.

Síntesis de porfirinas

Método Alder-Longo

Adler y colaboradores desarrollaron un método de síntesis de porfirinas el cual consiste en la condensación de benzaldehído y pirrol usando medios ácidos, y temperaturas de reflujo y presión atmosférica. Utilizando ácido acético o benceno acidificado como medio de reacción, obtuvieron rendimientos del 40%; el rendimiento fue menor cuando llevaron a cabo la reacción en presencia de sales metálicas³. Las mejores condiciones de trabajo las obtuvieron utilizando como disolvente ácido propiónico, altas concentraciones de aldehído y pirrol (0.27 M), reflujo de 30 minutos en atmósfera abierta y aislando la porfirina después de enfriar y filtrar la mezcla de reacción.⁴

Método de sulfonación

En 1933, Treibs⁵ propuso que en las porfirinas no sustituidas en meso, son las posiciones β-pirrólicas libres las que pueden ser sustituidas por grupos sulfónicos. Recíprocamente, sustituyentes voluminosos en meso evitan la reacción en las posiciones β-pirrólicas y en todo caso el electrófilo reacciona con el sustituyente en meso. Mediante la sulfonación se han podido obtener porfirinas solubles en agua introduciendo grupos sulfónicos sobre los sustituyentes de la porfirina.

³ A. D. Adler, F. R. Longo, W. Shergalis, J. Am. Chem. Soc. 1964, 86, 3145.

⁴ A. D. Adler, F. R. Longo, J. D. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour, L. Korsakoff, J. Org. Chem. 1967, 32, 476.

⁵ Treibs, A. Justus Liebigs Ann. Chem. 1933, 506, 196.

Porfirinas y espectrofotometría UV-vis

El espectro de UV-visible de las porfirinas ha sido ampliamente reportado y consta de una banda intensa entre 390 y 430 nm (Ultravioleta A) llamada Soret o banda B y cuatro bandas de menor intensidad a mayores longitudes de onda (entre 500 y 680 nm) llamadas bandas Q como se observa en la Figura 3.⁶

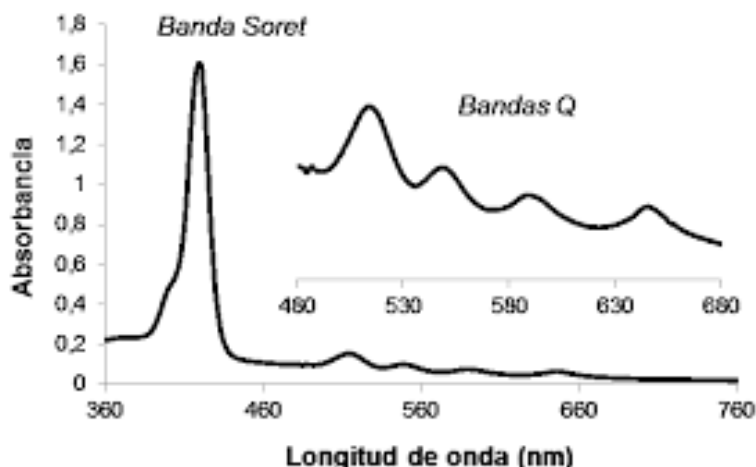


Figura 3. Espectro UV-Vis característico de las porfirinas.

La molécula de porfirina es considerada un ligante tetradentado macrocíclico, debido a que los cuatro átomos de nitrógeno de los anillos de pirrol actúan como átomos donadores, además el espacio en el centro de la porfirina tiene un diámetro máximo de 3.7 Å, cavidad que permite alojar a distintos iones metálicos. El sistema de anillos de porfirina es muy estable debido a su carácter aromático. La mayoría de los metales forman complejos de coordinación en relación 1:1, aunque en algunos casos se presentan complejos con relación metal: ligante 2:1 en los que los iones metálicos se enlazan por abajo y por encima del macrociclo de la porfirina.⁷

⁶ Kadish K.; Smith KM.; Guillard R.; editores. The Porphyrin Handbook, volumen 3.; 2000.

⁷ Biesaga, M.; Pyrżyńska, K.; Trojanowicz, M. Talanta 2000. 51, 209–224 .

Sensor químico colorimétrico

Un sensor químico se define como un sistema que interacciona con un analito de interés produciendo una señal derivada de la respuesta del compuesto que ocupamos como sensor. En los últimos años se trabaja con la creación de nuevos sensores que presenten una mejor selectividad y sensibilidad.⁸

Un sensor colorimétrico es una molécula que puede unirse de manera específica a analitos de interés mostrando un cambio en su absorción o un desplazamiento batocrómico o hipsocrómico en las señales características del compuesto utilizado como sensor y detectado en un instrumento o en algunos casos un cambio notable a simple vista tal y como se explica en la Figura 4.⁹

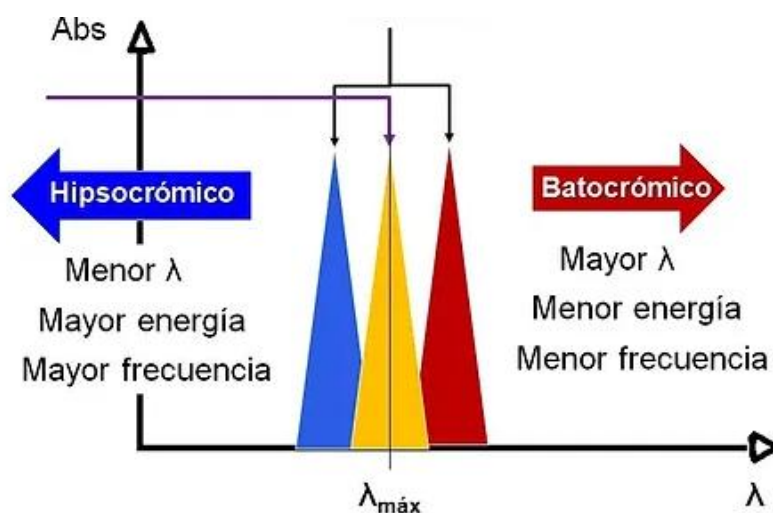


Figura 4. Desplazamientos generados por la unión del receptor y el analito.

Para obtener un sensor químico-óptico son necesarias dos unidades fundamentales. La primera es el receptor, el cual es el compuesto encargado de reconocer al ion y que interacciona selectivamente con un componente determinado en la muestra o analito y la otra pieza fundamental necesaria es el detector capaz de producir una señal ya sea de absorción o de fluorescencia, derivada de la interacción entre el receptor solo y el analito específico. El sensor colorimétrico puede convertir la unión del receptor con el analito en una señal óptica, la cual debe ser altamente sensible y fácil de monitorear mientras se observan los cambios durante una valoración, por ejemplo, principalmente en la banda

⁸ Bouvet M.; Pauly A.; The Encyclopedia of Sensors, 2006, 6, 227– 270.

⁹ Parra V. An. Quim. 2008, 104, 5-14

de absorción más característica del receptor.¹⁰ Mediante la unión del receptor y del ion metálico se forma un complejo metálico con los correspondientes enlaces entre los grupos funcionales propios del receptor y del metal.

Metales pesados

Los metales pesados son considerados según la tabla periódica como elementos químicos de alta densidad ($>4 \text{ g/cm}^3$), masa atómica mayor a las del Cu y son tóxicos aun en concentraciones bajas. Algunos de estos elementos son cobre (Cu), hierro (Fe), manganeso (Mn), cadmio (Cd), mercurio (Hg), plomo (Pb), entre otros.¹¹

Los metales pesados se encuentran de forma natural en concentraciones que no generan un daño a las formas de vida; sin embargo, la mayoría son empleados para procesos industrializados, siendo esta la principal fuente de exposición, principalmente para los que son desechados por las grandes industrias generando áreas con una alta concentración en las cuales los metales pesados forman complejos solubles que se incorporan en la cadena trófica empezando a generar problemas de intoxicación por consumo como se observa en la Figura 5. El principal problema de estos es que una vez que ingresan al cuerpo humano no pueden ser degradados o destruidos, lo que provoca daños a la salud de las personas.¹²

¹⁰ J. Simon, P. Bassoul, Design of Molecular Materials, 2000.249

¹¹ Shimada, A.M. Nutrición animal. 3 ed. México: Trillas, 2005, 388.

¹² Santos, E.E.; Lauria, D.C.; Porto, D.A.; Silveira, C.L. Science of the Total Environment, 2012, 327-349.



Figura 5. Fuentes de contaminación por metales pesados.¹³

Se considera que los metales pesados tienen acción tóxica por medio del bloqueo de actividades biológicas, tal como la inactivación enzimática por la formación de enlaces entre el metal y los grupos sulfhídricos y otros grupos funcionales de proteínas y enzimas.¹⁴

Cadmio

Es un metal de color blanco ligeramente azulado con masa atómica 112.414 g y densidad relativa de 8.65 g/cm³. Actualmente casi todo el cadmio que se produce es obtenido como subproducto de la fundición y refinado de los minerales de zinc.¹⁵

El cadmio se usa en pinturas, plásticos, pilas, baterías, abonos, soldaduras, asbestos, pigmentos, barras de (reactores nucleares), farmacéutica, fotografía, vidrio, porcelana, etc.¹⁶

Para la mayoría de los seres vivos la principal fuente de exposición al cadmio son los alimentos y el agua,¹⁷ donde pequeñas partículas de este metal son absorbidas por el aparato respiratorio, se transporta a la sangre y se concentra en el hígado y el riñón. Las

¹³ Reyes Y.; Vergara I.; Torres O.; Ingeniería, Investigación y Desarrollo, Vol. 16 N° 2, 2016, 66-77

¹⁴ Rodríguez D. Correo Científico Médico, 2021

¹⁵ Peris, M.M. Estudio de metales pesados en suelos bajo cultivos hortícolas de la provincia de Castellón Universidad de Valencia, 2006, 247

¹⁶ Wasson, S.J.; Linak, W.P.; Gullett, B.K.; King, C.J.; Touati, A.; Huggins, F.E.; Chen, Y.; Shah, N.; Huffman, G.P. Environmental Science Technology, 2005, 8865-8876.

¹⁷ Rogers, J.M.; Stewart, M.; Petrie, J.G.; Haynes, B.S. Hazard Material, 2012, 500-505.

personas expuestas a este problema son, especialmente los trabajadores de la industria del cadmio y las personas expuestas al humo del tabaco.

Derivado de la capacidad de acumularse en estos órganos vitales produce daños irreversibles, aún en concentraciones bajas. En exposición crónica se observa desarrollo de anemia, disfunción renal, cálculos renales, osteoporosis, osteomalacia, trastornos respiratorios, hipertensión, trastornos nerviosos (cefalea, vértigo, alteraciones del sueño, temblores, sudoración, paresia, contracciones musculares involuntarias), pérdida de peso y apetito, cáncer de próstata y pulmón. En intoxicación aguda hay neumonitis y edema pulmonar, gastroenteritis, náuseas, vómito, dolor abdominal, diarrea, fallo renal, y finalmente puede ocurrir aberraciones cromosómicas, efectos teratogénicos y congénitos.¹⁸

Zinc

El zinc puede encontrarse en muchas cosas, como compuestos utilizados para fabricar pinturas, cauchos, tintes, conservantes de madera y pomadas, revestimiento de protección contra el moho, metales galvanizados calentados o fundidos (liberan humo de zinc).

Los síntomas pueden incluir dolor en el cuerpo, sensaciones de ardor, convulsiones, tos, fiebre y escalofríos, presión arterial baja, sabor metálico en la boca, ausencia de orina, erupción cutánea, shock, desmayo, dificultad para respirar, vómito, diarrea acuosa o con sangre y piel u ojos amarillos.¹⁹

Mercurio

El mercurio metálico principalmente afecta a la salud cuando se inhala como un vapor que puede absorberse hacia los pulmones. Los síntomas de exposiciones prolongadas y/o agudas incluyen:

temblores, cambios emocionales (como cambios de humor, irritación, nerviosismo, timidez excesiva), insomnio, cambios neuromusculares (como debilidad, atrofia muscular,

¹⁸ Järup, L.; Hellstrom, L.; Alfvén, T.; Carlsson, MD; Grubb, A.; Persson, B.; Pettersson, C.; Spang, G.; Schütz, A.; Elinder, CG. Medicina ocupacional y ambiental, 2012, 668-672.

¹⁹ Intoxicación con zinc: MedlinePlus enciclopedia médica. *MedlinePlus - Health Information from the National Library of Medicine*, 2023.

espasmos), jaquecas, perturbaciones en las sensaciones, cambios en las respuestas nerviosas, desempeño pobre en evaluaciones de función mental.

Mayores exposiciones también pueden afectar a los riñones, causar insuficiencia respiratoria y la muerte.

Las exposiciones más frecuentes ocurren cuando el mercurio metálico se derrama, o los productos que contienen mercurio metálico se rompen, de esa manera el mercurio queda expuesto en el aire. Las personas preocupadas por su exposición al mercurio deben contactarse con su médico.²⁰

Métodos de análisis

Derivado de la vida moderna por el uso de electrodomésticos, baterías, insecticidas, autos, incluso productos de higiene personal poco a poco se incrementa la contaminación y el depósito de metales en el suelo, por lo que desde hace algunos años se han buscado métodos de análisis que permitan detectar y determinar concentraciones bajas de estos contaminantes en los diferentes medios naturales con el fin de determinar el deterioro de los recursos naturales por los desequilibrios en el ecosistema. Actualmente, se usan técnicas que si bien son sensibles resultan complejas y algunas veces poco accesibles se describen a continuación.

Espectrometría de absorción atómica

Esta técnica presenta la particularidad de permitir la atomización de la muestra a analizar por medio de tres procesos diferentes los cuales son: espectrometría de absorción atómica por llama (FAAS) siendo esta una técnica de bajo costo, rápida y de alta fiabilidad para la mayoría de los metales aunque presenta problemas con elementos que requieren temperaturas muy elevadas, por atomización electrotérmica (ETAAS) esta técnica presenta mayor sensibilidad que (FAAS) ocupando menor cantidad de analito aunque aumenta la complejidad ya que se tiene que optimizar el proceso de calentamiento y análisis haciéndola poca ideal para un análisis multielemento y por ultimo por generación de vapores químicos o de hidruros (CVG-AAS) siendo muy sensible para elementos que

²⁰ Efectos en la salud por la exposición al mercurio | US EPA. *US EPA*, 2025.

forman compuestos volátiles siendo este su principal limitante²¹. La elección del mejor método depende de la naturaleza química del analito.

Técnicas fotométricas y electroquímicas

Estas técnicas se emplean cuando no se tienen equipos más especializados como el de absorción atómica ocupando las técnicas fotométricas o electroquímicas en las cuales se busca hacer reaccionar a los metales presentes en el medio con agentes como la ditizona²² con el fin de someter al complejo a un análisis en los equipos sabiendo la longitud de onda determinada logrando cuantificar la concentración de metales.

Las técnicas electroquímicas se emplean principalmente para la remoción de los metales en el medio acuoso tales como la electrocoagulación la cual por medio de las burbujas generadas por la electrolisis permiten separar el contaminante de forma sencilla además de que el sistema requerido es compacto y altamente eficiente siendo las principales desventajas el alto consumo de energía eléctrica y el uso de un electrolito altamente conductivo, otra técnica es la electrodeposición la cual no requiere el uso de reactivos químicos y posee una alta selectividad siendo su principal desventaja el diseño especializado de una celda adecuada y optimizar los parámetros de operación.²³

²¹ Leopold, K.; Philippe, A.; Wörle, K.; Schaumann, GE. TrAC Trends Anal. Chem., 107-120, 2016

²² Romberg, B.; Müller, H. Anal. Chim. Acta, 353, 165-172, 1997

²³ Millán Ocampo, D. E.; Parrales Bahena, A.; Hernández Pérez, J. A.; Irazoque Castañeda, S.; Silva Martínez, S. *Inventio*, 19, 2023.

Planteamiento del problema

Justificación

En los últimos años se han realizado análisis en torno a la contaminación por metales pesados ya que ésta genera problemas en la salud derivado de la acumulación en zonas de cultivo o mantos acuíferos, y al ser consumidos por los pobladores de las zonas contaminadas estos se acumulan en el ser humano y generan graves problemas de salud. Esto ha suscitado que se busque nuevos métodos para la detección de metales pesados en diferentes medios y muestras. Actualmente la NMX-AA-051-SCFI-2016 *Análisis de agua. - medición de metales por absorción atómica en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas- método de prueba*²⁴, establece que la determinación debe realizarse mediante un espectrofotómetro de absorción atómica, el cual nos permite detectar metales en concentraciones de ppm derivado de su alta sensibilidad, sin embargo, los instrumentos empleados en el este método son altamente sofisticados, costosos en su mantenimiento y suministros, debido a sus dimensiones no pueden ser transportados hasta una zona de interés, haciendo únicamente la toma de muestra en el lugar para trasladarla al laboratorio y realizar el análisis en el laboratorio especializado.

Por lo anterior se buscan nuevas alternativas de análisis, determinación y cuantificación, las cuales cumplan con las características de ser costeables y de tener alta sensibilidad para la detección de los metales pesados. En los últimos años se han desarrollado porfirinas sulfonadas para utilizarlas como sensores colorimétricos debido a sus características estructurales las que les confieren la capacidad de unirse a los iones de los metales pesados presentes en las zonas contaminadas además de que su espectro UV-vis es característico por lo que en la mayoría de los casos no presentan interferentes y permite se pueden observar los cambios derivados de la unión de la porfirina con los iones metálicos. Una ventaja de la espectrofotometría de UV-vis sobre otras técnicas es a que la mayoría de los instrumentos es fácil de transportar, haciendo que el método se pueda realizar en el trabajo de campo, por lo que los métodos de análisis desarrollados con porfirinas son una buena opción con resultados confiables y rápidos.

²⁴ Secretaría de economía. NMX-AA-051-SCFI-2016 *Análisis de agua. - medición de metales por absorción atómica en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas- método de prueba*. CDMX, MX, 2016

Hipótesis

Trabajo H1

La $\text{TBrPP}(\text{SO}_3\text{Na})_4$ es un sensor colorimétrico soluble en agua capaz de detectar iones metálicos M^{2+} del grupo 12

Nula H0

La $\text{TBrPP}(\text{SO}_3\text{Na})_4$ no es capaz de detectar metales pesados por lo que no es considerada un sensor colorimétrico.

Objetivos

General

Sintetizar a las porfirinas *TBrPP* y *TBrPP(SO₃Na)₄* con reactivos de bajo costo, evaluar su comportamiento como sensor colorimétrico frente a los iones metálicos M^{2+} del grupo 12.

Específicos

- ♦ Sintetizar y caracterizar la porfirina TBrPP.
- ♦ Sulfonar a la porfirina TBrPP con la finalidad de hacerla soluble en disolventes polares.
- ♦ Evaluar la actividad de la $\text{TBrPP}(\text{SO}_3\text{Na})_4$ hacia los iones metálicos Zn^{2+} , Cd^{2+} y Hg^{2+} , mediante la determinación de longitudes de onda en las cuales se observen los cambios de la banda Soret por la detección del ion metálico.
- ♦ Realizar curvas de valoración de $\text{TBrPP}(\text{SO}_3\text{Na})_4$ con iones metálicos para comprobar su sensibilidad como sensor colorimétrico

Metodología

Material y reactivos

Todos los reactivos empleados en este trabajo son de la marca Sigma-Aldrich, a los cuales no se le realizó una purificación previa a su uso.

Disolventes: etanol absoluto, metanol grado técnico, acetona 99.5%, diclorometano 99.5%, cloroformo, agua y dimetilsulfóxido deuterados.

Reactivos: Ácido propiónico 99.5%, 4-Bromobenzaldehído, Pirrol 98%, Ácido Sulfúrico concentrado 98%, Hidróxido de Sodio, Acetato de Zinc, Acetato de Mercurio y Acetato de Cadmio.

Instrumentación

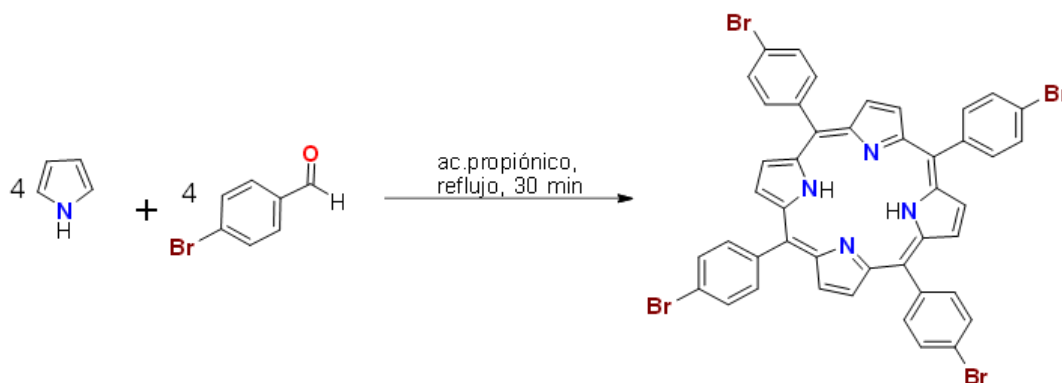
- Balanza analítica Explorer Pro OHAUS, modelo EP214DC capacidad 1 mg a 200 g.
- Espectrofotómetro Cary 50 Conc Varían, empleando celdas de cuarzo de 1 cm y capacidad de 3.5 ml.
- Espectrofotómetro Infrarrojo FT-IR Digilab, modelo Scimitar FT-IR, empleando el método de pastillas de KBr.
- Espectrofotómetro Infrarrojo FT-IR Thermo Scientific, modelo Nicolet 6700 FT-IR, empleando el método de ATR.
- Equipo de Resonancia Magnética Nuclear Brüker 500 MHz, empleando disolventes deuterados de acuerdo con las características de la muestra.

Síntesis de 5,10,15,20-tetrakis(4-bromofenil) porfirina, (TBrPP).

La síntesis de TBrPP se llevó a cabo conforme al Esquema 1. Se pesaron 0.5 g de 4-bromobenzaldehído y 0.1 ml de pirrol, los cuales se adicionaron en un matraz de bola que contenía 10 ml de ácido propiónico; posteriormente se montó un sistema de reflujo para calentar la reacción a 140 °C y manteniendo la temperatura por 30 minutos. Una vez alcanzado el tiempo se desmontó el sistema de reflujo y se dejó reposar la reacción por 24 horas; pasado este tiempo se filtró la reacción con papel filtro Whatman usando un sistema de vacío y se lavó el precipitado con MeOH.

El precipitado se disolvió con 10 ml de CH_2Cl_2 adicionando la misma cantidad de EtOH por las paredes para evitar que se mezclen y así llevar a cabo la cristalización.

Rendimiento: 0.04g (8%). **UV-Vis (CH₂Cl₂) [(λ) nm/*Abs relativa*]** 419/1.24; 515/0.0427; 549/0.0146; 591/0.0086; 645/0.0086. **IR (KBr, cm⁻¹)** 3305 (d); 1473 (m); 1068 (m); 794 (f); 729 (m). **PM:** 930.94 g/mol. **RMN (CDCl₃, ppm)** -2.86 (s); 7.905 (d); 8.07 (d); 8.84 (s) **Punto de fusión:** >400°C.



Esquema 1. Síntesis de 5,10,15,20-tetrakis(4-bromofenil) porfirina.

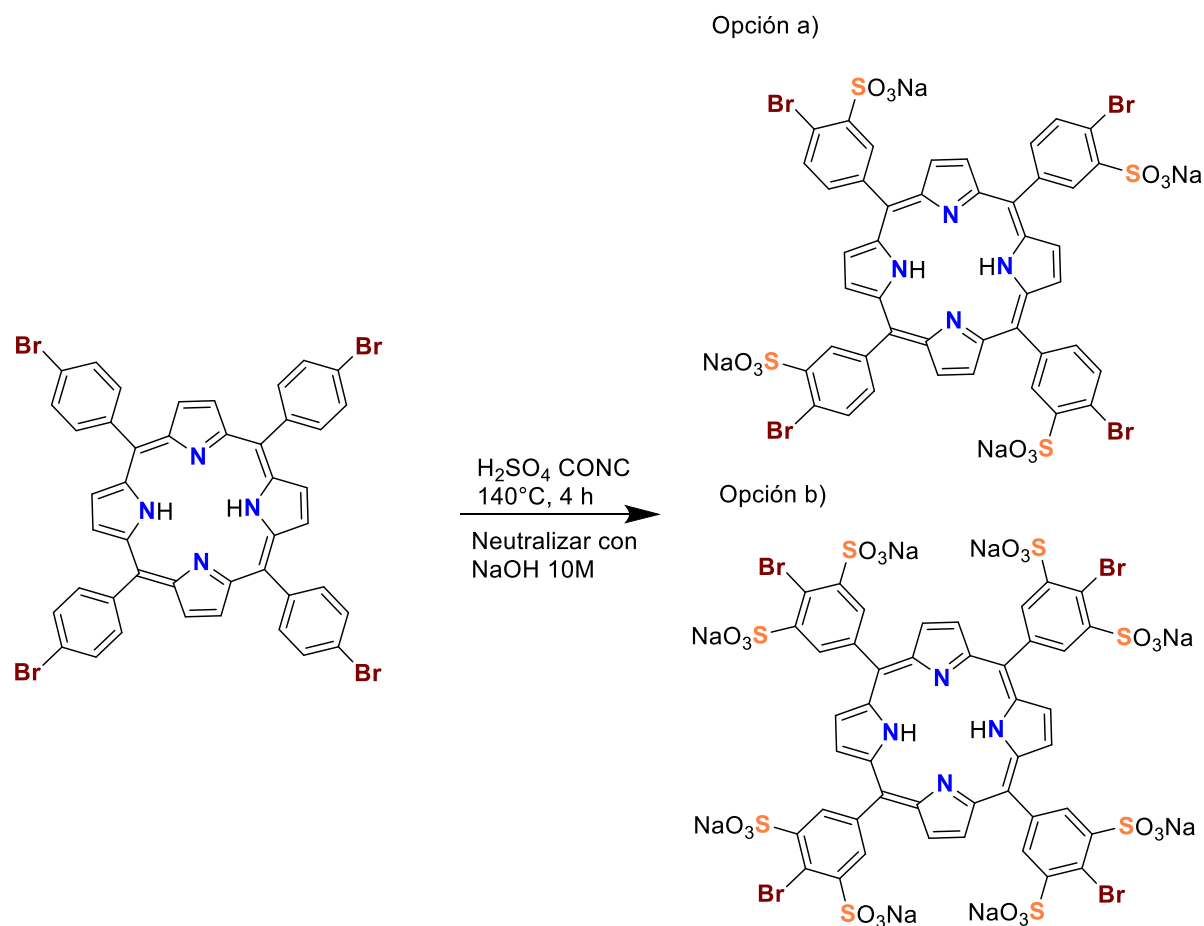
Síntesis de 5,5',5'',5'''-(porfirina-5,10,15,20-tetrail)tetrakis(2-bromobenzenosulfonato) de sodio (TBrPP(SO₃Na)₄)

Se pesaron 0.33 mmol de TBrPP y se midieron 5 ml de H₂SO₄ concentrado, ambos se colocaron en un matraz de bola y se montó un sistema de reflujo con agitación constante, que se llevó a una temperatura de 140°C y manteniendo la esa temperatura por 4h (Esquema 2). Posteriormente, se dejó enfriar en una cama de hielo y se le agregaron 12.5 ml de agua desionizada. Manteniendo fría la mezcla de reacción se le adicionó poco a poco una disolución de NaOH 10M hasta que la disolución alcanzó un pH=10, observándose un cambio de coloración de verde a rosa.

Posteriormente, se evaporó el agua para formar un precipitado que se disolvió, con metanol observándose que no todo el sólido se disuelve; el sólido residual lo cual es Na₂SO₄ se filtró al vacío con papel filtro Whatman y se lavó con metanol, separando el filtrado y evaporando la disolución de metanol para obtener la porfirina sulfonada.

Rendimiento: 0.4010 g (>100%). **UV-Vis (CH₃OH) [(λ) nm/*Abs relativa*]** 416/0.92; 516/0.11; 549/0.07; 598/0.05; 699/0.03. **IR (KBr, cm⁻¹)** 1577 (f); 1454 (m); 1056 (f);

802 (m); 621 (m). **PM:** 1338.49 g/mol. **RMN (CD₃OD):** 7.8514 (d); 8.0204 (dd); 8.1815 (d); 8.8107(s) **Punto de fusión:** >400°C.



Esquema 2. Propuestas de sulfonación de TBrPP.

Caracterización de porfirinas

Caracterización por espectroscopía infrarroja FTIR

Espectroscopía FT-IR por el método de pastilla de KBr grado espectrofotométrico marca Aldrich, realizadas por el equipo espectrofotómetro Infrarrojo FT-IR Digilab, modelo Scimitar FT-IR para ambas muestras de porfirinas.

Caracterización por espectroscopía infrarroja FTIR-ATR

Espectroscopía FT-IR por el método ATR, realizadas por el equipo espectrofotómetro Infrarrojo FT-IR Thermo Scientific, modelo Nicolet 6700 FT-IR para ambas muestras de porfirinas.

Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear de ^1H

Resonancia Magnética Nuclear realizadas en el equipo de Resonancia Magnética Nuclear Brüker 500 MHz del Centro de Química del Instituto de Ciencias de la BUAP, empleando disolventes deuterados siendo el CDCl_3 para TBrPP además de DMSO-d_6 , CD_3OD y D_2O para TBrPP sulfonada todos de la marca Aldrich que toman como referencia al tetrametilsilano (TMS, $\delta = 0$ ppm) y con un equipo de frecuencia de 500 MHz. Estos desplazamientos químicos (δ) son reportados en partes por millón (ppm).

Métodos de valoración para actividad de las porfirinas siendo sensores colorimétricos para iones metálicos

La valoración se llevó a cabo por espectrofotometría UV-Vis, a continuación, se describen los procedimientos de preparación para cada uno.

Valoración de $\text{TBrPP}(\text{SO}_3\text{Na})_4$ con acetato de zinc por UV-Vis

La valoración de $\text{TBrPP}(\text{SO}_3\text{Na})_4$ con acetato de zinc se llevó a cabo preparando las siguientes disoluciones.

Disolución de $\text{TBrPP}(\text{SO}_3\text{Na})_4$: se pesaron 0.0010 g de $\text{TBrPP}(\text{SO}_3\text{Na})_4$ y se disolvieron en 4 ml de metanol para transvasarlos a un matraz aforado de 10 ml. El vaso que inicialmente contenía la disolución se lavó dos veces con 2 ml de metanol y se agregó el disolvente al matraz aforado para finalmente terminar aforando al volumen indicado, obteniendo una disolución madre de concentración 1.79×10^{-5} M.

De la disolución madre se tomó 1 ml y se aforaron a 10 ml, obteniéndose una disolución de concentración 7.47×10^{-6} M.

Disolución de acetato de zinc: se pesaron 0.0229 g de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ y se disolvieron en 10 ml de metanol para trasvasarlos a un matraz aforado de 25 ml y se hicieron dos lavados al vaso de precipitados con 5 ml de metanol para agregarlos al matraz aforado y terminar aforando al volumen indicado obteniendo una disolución madre de concentración 5×10^{-3} M.

De la disolución madre se tomaron 0.02 ml, se colocaron en un matraz aforado de 10 ml y se llevó al volumen indicado, obteniendo una disolución de concentración 1.49×10^{-5} M.

Una vez obtenidas las disoluciones se realizaron curvas de valoración para $\text{TBrPP}(\text{SO}_3\text{Na})_4$ cuya concentración es 7.47×10^{-6} M agregando 2 ml en una celda de cuarzo para espectrofotometría UV-Vis de 1 cm y capacidad 3.5 ml, mediante la adición consecutiva de 0.1 ml hasta alcanzar 1 ml, volumen donde se alcanzó la igualdad estequiométrica con la disolución de acetato de zinc a concentración 1.49×10^{-5} M.

Valoración de $\text{TBrPP}(\text{SO}_3\text{Na})_4$ con acetato de cadmio por UV-Vis

La valoración de $\text{TBrPP}(\text{SO}_3\text{Na})_4$ con acetato de cadmio se llevó a cabo preparando las siguientes disoluciones.

Disolución de $\text{TBrPP}(\text{SO}_3\text{Na})_4$: se pesaron 0.0010 g de $\text{TBrPP}(\text{SO}_3\text{Na})_4$ y se disolvieron en 4 ml de metanol para transvasarlos a un matraz aforado de 10 ml. El vaso que inicialmente contenía la disolución se lavó dos veces con 2 ml de metanol y se agregó el disolvente al matraz aforado para finalmente terminar aforando al volumen indicado, obteniendo una disolución madre de concentración 1.79×10^{-5} M.

De la disolución madre se tomó 1 ml y se colocó en un matraz aforado de 10 ml y se llevó al aforo, obteniéndose una disolución de concentración 7.47×10^{-6} M.

Disolución de acetato de cadmio: se pesaron 0.0288 g de $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ y se disolvieron en 10 ml de metanol para trasvasarlos a un matraz aforado de 25 ml y se hicieron dos lavados al vaso de precipitados con 5 ml de metanol para agregarlos al matraz aforado y terminar aforando al volumen indicado obteniendo una disolución madre de concentración 5×10^{-3} M.

De la disolución madre se tomaron 0.02 ml, se colocaron en un matraz aforado de 10 ml y se llevó al volumen indicado, obteniendo una disolución de concentración 1.49×10^{-5} M.

Una vez obtenidas las disoluciones se realizaron curvas de valoración para $\text{TBrPP}(\text{SO}_3\text{Na})_4$ cuya concentración es 7.47×10^{-6} M agregando 2 ml en una celda de cuarzo de 1 cm y capacidad 3.5 ml para espectrofotometría UV-Vis mediante la adición de .1 ml consecutivamente hasta alcanzar 1 ml donde encontramos la igualdad estequiométrica con acetato de cadmio a concentración 1.49×10^{-5} M.

Valoración en agua desionizada de $\text{TBrPP}(\text{SO}_3\text{Na})_4$ con acetato de cadmio por UV-Vis

La valoración de $\text{TBrPP}(\text{SO}_3\text{Na})_4$ con acetato de cadmio se lleva a cabo preparando las siguientes disoluciones.

Disolución de $\text{TBrPP}(\text{SO}_3\text{Na})_4$: se pesaron 0.0010 g de $\text{TBrPP}(\text{SO}_3\text{Na})_4$ y se disolvieron en 4 ml de metanol para transvasarlos a un matraz aforado de 10 ml. El vaso que inicialmente contenía la disolución se lavó dos veces con 2 ml de metanol y se agrega el disolvente al matraz aforado para finalmente terminar aforando al volumen indicado, obteniendo una disolución madre de concentración 1.79×10^{-5} M.

De la disolución madre se tomó 1 ml y se colocó en un matraz aforado de 10 ml y se llevó al aforo, obteniéndose una disolución de concentración 7.47×10^{-6} M.

Disolución de acetato de cadmio: se pesan 0.0288 g de $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ y se disolvieron en 10 ml de metanol para trasvasarlos a un matraz aforado de 25 ml y se hicieron dos lavados al vaso de precipitados con 5 ml de metanol para agregarlos al matraz aforado y terminar aforando al volumen indicado obteniendo una disolución madre de concentración 5×10^{-3} M.

De la disolución madre se tomaron 0.02 ml, se colocaron en un matraz aforado de 10 ml y se llevó al volumen indicado, obteniendo una disolución de concentración 1.49×10^{-5} M.

Una vez obtenidas las disoluciones se realizaron curvas de valoración para $\text{TBrPP}(\text{SO}_3\text{Na})_4$ cuya concentración es 7.47×10^{-6} M agregando 2 ml en una celda de cuarzo de 1 cm y capacidad 3.5 ml para espectrofotometría UV-Vis mediante la adición de .1 ml consecutivamente hasta alcanzar 1 ml donde encontramos la igualdad estequiométrica con acetato de cadmio a concentración 1.49×10^{-5} M.

Valoración de $\text{TBrPP}(\text{SO}_3\text{Na})_4$ con acetato de mercurio por UV-Vis

La valoración de $\text{TBrPP}(\text{SO}_3\text{Na})_4$ con acetato de mercurio se lleva a cabo preparando las siguientes disoluciones.

Disolución de $\text{TBrPP}(\text{SO}_3\text{Na})_4$: se pesaron 0.0010 g de $\text{TBrPP}(\text{SO}_3\text{Na})_4$ y se disolvieron en 4 ml de metanol para transvasarlos a un matraz aforado de 10 ml. El vaso que inicialmente contenía la disolución se lavó dos veces con 2 ml de metanol y se agrega el

disolvente al matraz aforado para finalmente terminar aforando al volumen indicado, obteniendo una disolución madre de concentración 1.79×10^{-5} M.

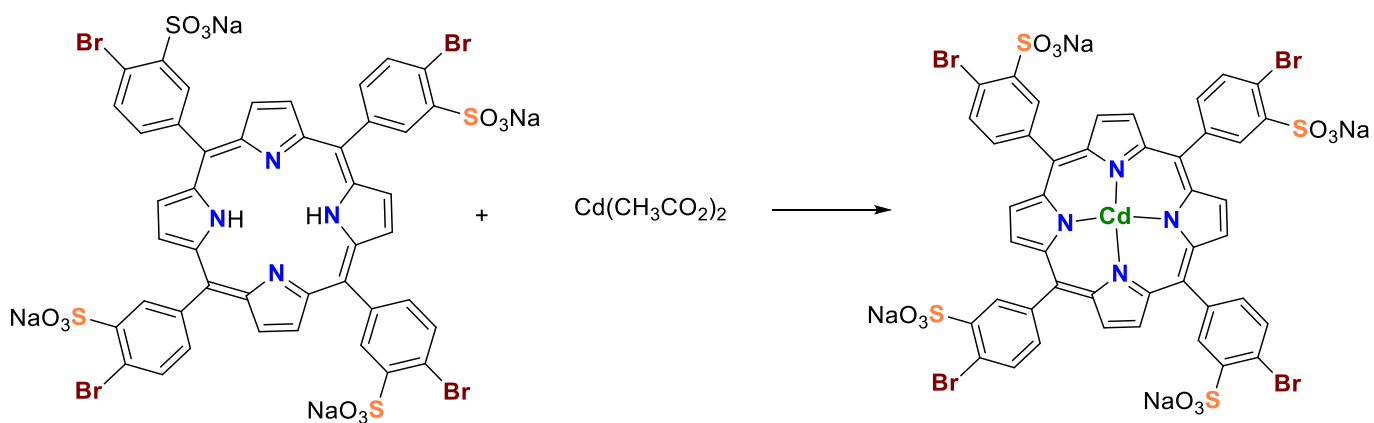
De la disolución madre se tomó 1 ml y se colocó en un matraz aforado de 10 ml y se llevó al aforo, obteniéndose una disolución de concentración 7.47×10^{-6} M.

Disolución de acetato de mercurio: se pesan 0.0397 g de $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ y se disolvieron en 10 ml de metanol para trasvasarlos a un matraz aforado de 25 ml y se hicieron dos lavados al vaso de precipitados con 5 ml de metanol para agregarlos al matraz aforado y terminar aforando al volumen indicado obteniendo una disolución madre de concentración 5×10^{-3} M.

De la disolución madre se tomaron 0.02 ml, se colocaron en un matraz aforado de 10 ml y se llevó al volumen indicado, obteniendo una disolución de concentración 1.49×10^{-5} M.

Una vez obtenidas las disoluciones se realizaron curvas de valoración para $\text{TBrPP}(\text{SO}_3\text{Na})_4$ cuya concentración es 7.47×10^{-6} M agregando 2 ml en una celda de cuarzo de 1 cm y capacidad 3.5 ml para espectrofotometría UV-Vis mediante la adición de .1 ml consecutivamente hasta alcanzar 1 ml donde encontramos la igualdad estequiométrica con acetato de mercurio a concentración 1.49×10^{-5} M.

El Esquema 3 describe la reacción de complejación entre $\text{TBrPP}(\text{SO}_3\text{Na})_4$ y el acetato de cadmio la cual se lleva a cabo en los procesos de valoración antes mencionados.



Esquema 2. Reacción de complejación con acetato de cadmio.

Resultados y discusión

Síntesis

La síntesis de TBrPP se llevó a cabo con un exceso de pirrol sin destilación previa y 4-bromobenzaldehído, obteniéndose un rendimiento del 8% de un sólido microcristalino de color púrpura como se observa en la Figura 6; el porcentaje de rendimiento se encuentra dentro de los valores reportados en la mayoría de los procedimientos de síntesis de porfirinas que utilizan el método de Adler-Longo ya que el rendimiento máximo descrito es del 20%.

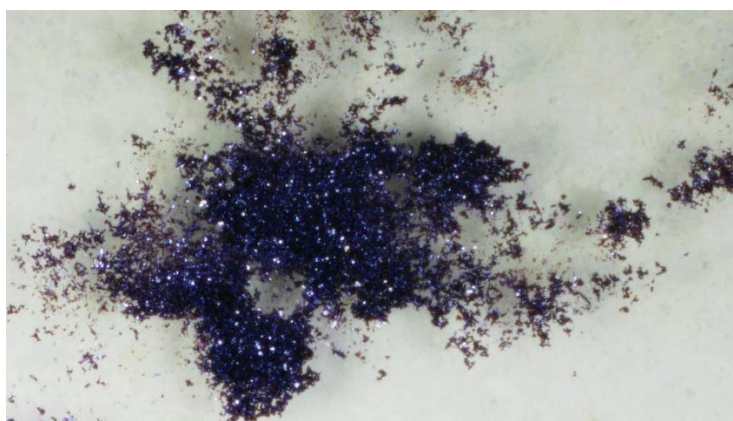


Figura 6. Cristales de TBrPP.

Para el proceso de sulfonación los volúmenes se ajustaron a los descritos en la literatura debido a la poca cantidad obtenida de TBrPP. La metodología de sulfonación consiste en una disolución de (0.33 mmol) de porfirina en 25 mL de H_2SO_4 (96%) se calentó bajo agitación magnética a 100°C durante 6 horas en un matraz de 100 mL. Pasadas las 4 horas, la mezcla de reacción esta se tornó de color verde, se llevó a baño de hielo bajando la temperatura a 0°C , se adicionó agua destilada directamente al matraz de la reacción y así se procedió con la neutralización utilizando NaOH 10 M en exceso; se para observó un cambio en el color de la mezcla de reacción a rosa, esta mezcla se dejó evaporar a temperatura ambiente obteniéndose un sólido el cual se lavó con metanol y se filtró al vacío dejándose evaporar para obtener un sólido de color negro, el cual se caracterizó por UV-Vis, FTIR, FTIR-ATR y RMN.

Para $\text{TBrPP}(\text{SO}_3\text{Na})_4$ no se pudo determinar el rendimiento ya que hay una notable evidencia de la presencia de remanentes propios de etapas de la reacción tanto de la sulfonación como de la neutralización con NaOH . Se realizaron métodos, mediante lavados con metanol y filtrado al vacío, cromatografía de columna con una mezcla de metanol y buffer de fosfatos pH 7 (7:3). Además, de cristalización en un sistema metanol-hexano (1:1) obteniéndose un sólido microcristalino de color negro como se observa en la Figura 7. Debido a que tanto la $\text{TBrPP}(\text{SO}_3\text{Na})_4$ y el NaOH presentan solubilidad semejante, la obtención del compuesto puro no se logró de forma totalmente efectiva, sin embargo, después de un análisis por espectrofotometría UV-Vis se considera que la pureza que presenta la porfirina sulfonada es adecuada para realizar los estudios preliminares en UV-Vis sin interferir en el resultado.

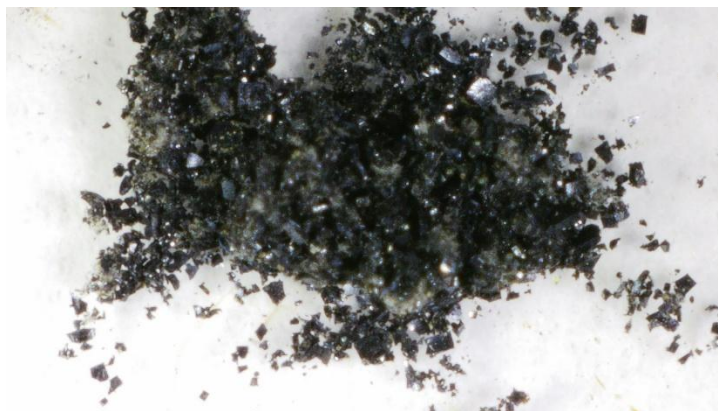


Figura 7. Cristales de TBrPP sulfonada.

Métodos de caracterización

Espectros UV-Vis de las porfirinas

El espectro UV-Visible de la TBrPP presentó el patrón de comportamiento característico de las porfirinas, el cual es una banda Soret en la zona de los 390-450 nm debida a las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ del anillo porfirínico y las cuatro bandas (Q) en la zona de 500-700 nm que corresponden a las transiciones de los enlaces $n \rightarrow \pi^*$ y $\pi \rightarrow \pi^*$ de los sustituyentes en posición meso de la periferia como es reportado en la literatura (Figura 8). La obtención del espectro se llevó a cabo en diclorometano a 25°C. Además, en la Tabla 5 se muestra la comparación de la banda Soret y las bandas Q del espectro obtenido en esta investigación con respecto a lo reportado en la literatura, con lo cual podemos establecer que se obtuvo a la porfirina TBrPP con un grado de pureza alto.

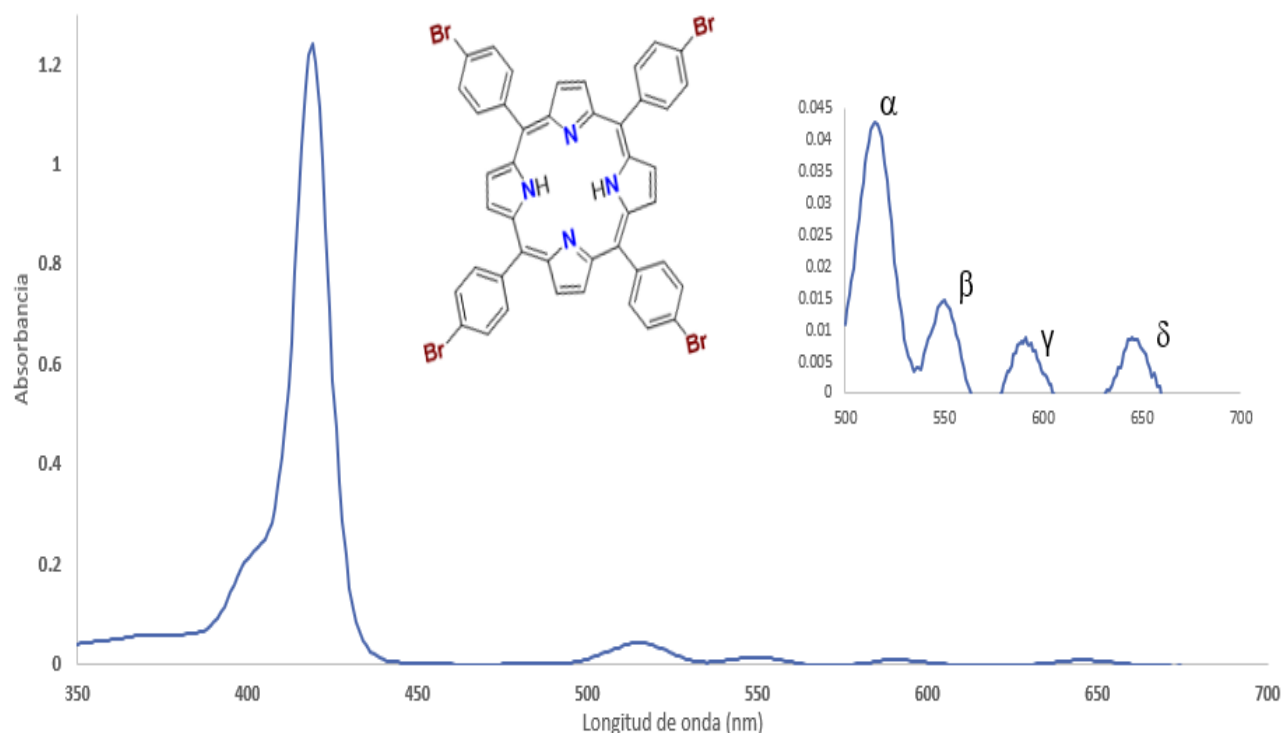


Figura 8. Espectro UV-Vis de 5,10,15,20-tetrakis(4-bromofenil) porfirina.

Tabla 1. Comparación del comportamiento espectral de TBrPP obtenida con la reportada por Por-Lab.²⁵

Compuesto	BANDAS (nm/Abs)				
	Soret	α	β	γ	δ
p-TBrPP	419/1.2431	515/0.0427	549/0.0146	591/0.0086	645/0.0086
p-TBrPP reportada	419	515	550	591	647

Una vez obtenida la TBrPP(SO₃Na)₄ se obtuvo su espectro, el cual fue comparado con el de la TBrPP. En la Figura 9 se observa el comportamiento espectral de la TBrPP(SO₃Na)₄ y se observa la presencia de la banda Soret y las cuatro bandas (Q) reportadas en la Tabla 6. Este espectro no pudo ser comparado con su similar ya que no se encontró algún reporte previo. Además, se observa también la presencia de una banda con un máximo de absorción en 450 nm característico de los subproductos del proceso de sulfonación del anillo de benceno en los sustituyentes meta . La obtención del espectro se hizo en metanol a 25°C debido al cambio en la solubilidad.

²⁵ Por-Lab. [https://porphyrin-laboratories.com/eng/catalog/Porphine-Base_Eng.php?Synonym=p-TBrPP&Name=5,10,15,20-Tetrakis-\(4-bromophenyl\)-21,23H-porphine&CAS=29162-73-0&Land=2&Index=7&Metal=1](https://porphyrin-laboratories.com/eng/catalog/Porphine-Base_Eng.php?Synonym=p-TBrPP&Name=5,10,15,20-Tetrakis-(4-bromophenyl)-21,23H-porphine&CAS=29162-73-0&Land=2&Index=7&Metal=1) (consultado el 10 de enero 2025)

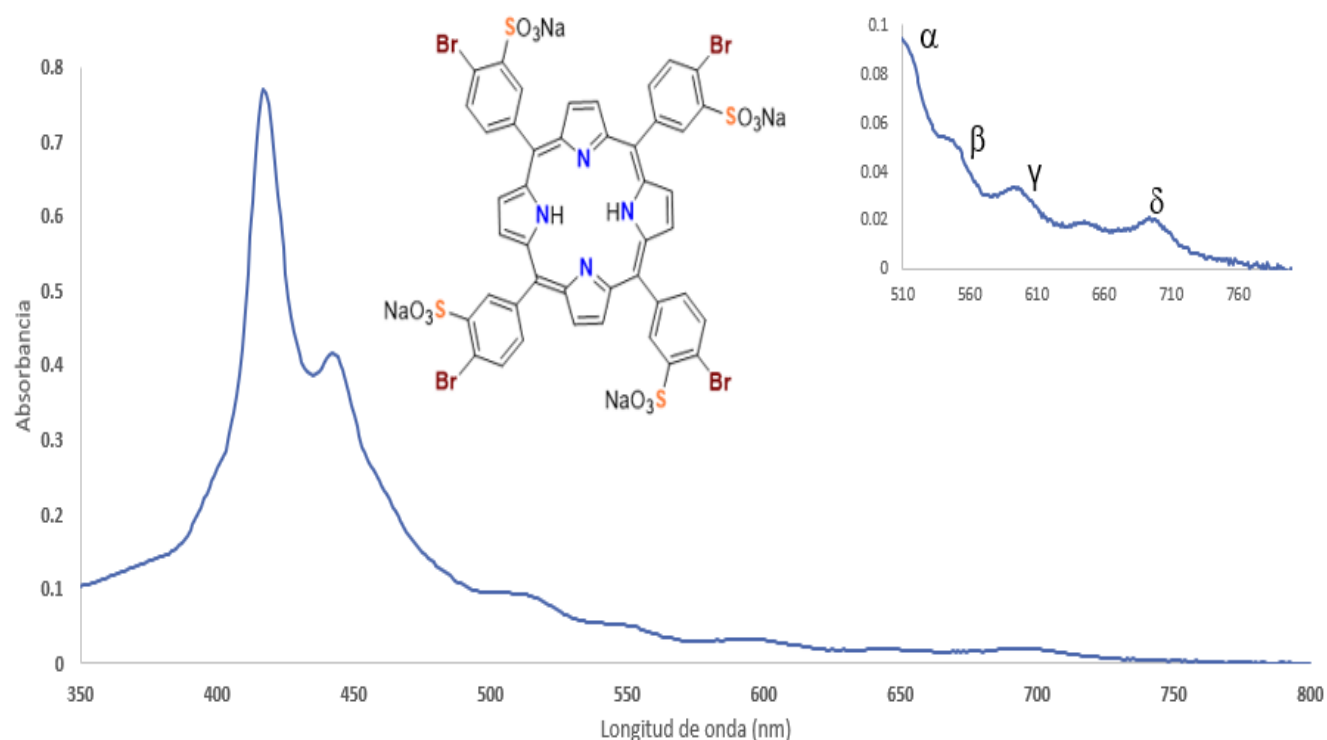


Figura 9. Espectro UV-Vis de 5,10,15,20-tetra(4-bromofenil,5-sulfonato) porfirina.

Tabla 2. Comportamiento espectral de TBrPP(SO₃Na)₄.

Compuesto	BANDAS (nm/Abs)				
	Soret	α	β	γ	δ
TBr(SO ₃ Na)PP	416/0.919	516/0.111	549/0.069	598/0.045	699/0.025

Una vez obtenidos ambos espectros procedimos a la comparación de estos en los que se nota un desplazamiento hipsocrómico en la banda Soret derivado de la sulfonación. En la Tabla 7 se resumen los desplazamientos de la banda Soret y las cuatro bandas Q, cabe mencionar que cada espectro fue tomado a 25°C con diferente disolvente, ocupando diclorometano para TBrPP y metanol para TBrPP(SO₃Na)₄.

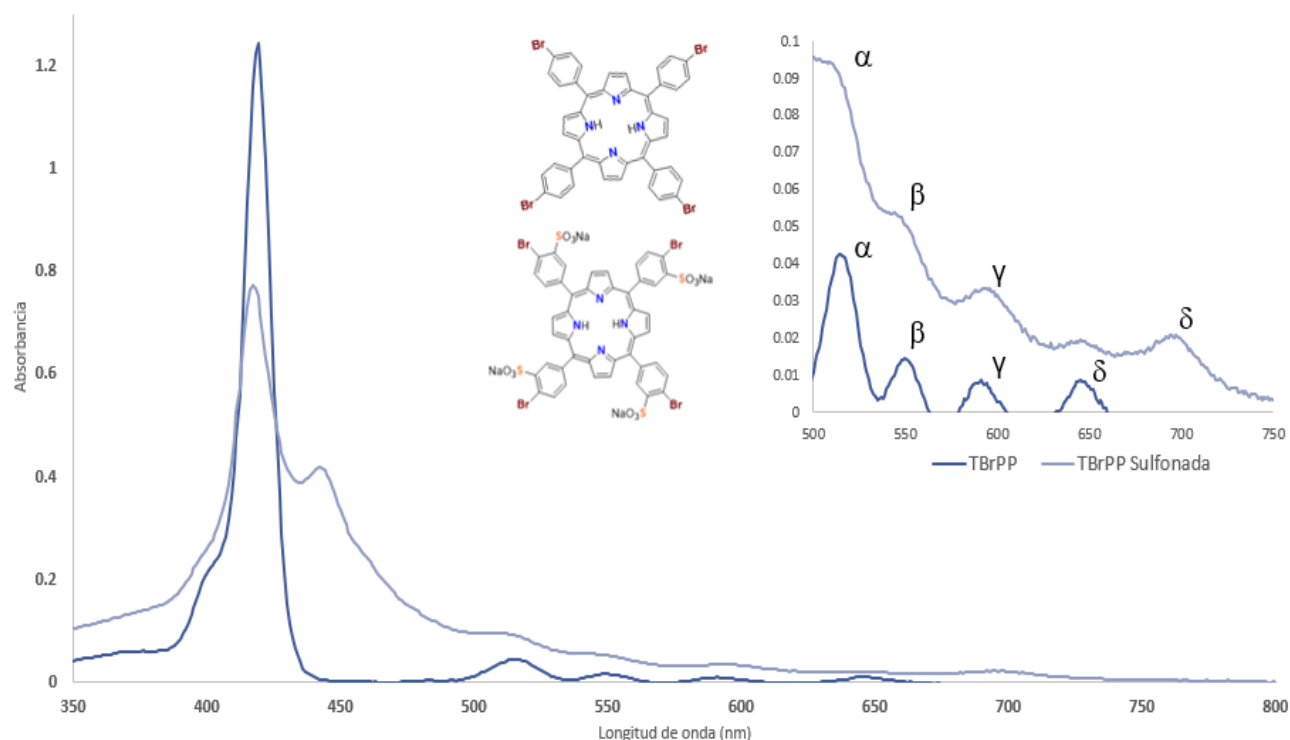


Figura 10. Comparativa entre espectro UV-Vis de TBrPP y TBrPP(SO₃Na)₄.

Tabla 3. Comparación del comportamiento espectral de TBrPP y de TBrPP(SO₃Na)₄.

Compuesto	BANDAS (nm/Abs)				
	Soret	α	β	γ	δ
TBrPP	419/1.2431	515/0.0427	549/0.0146	591/0.0086	645/0.0086
TBrPP(SO ₃ Na) ₄	416/0.919	516/0.111	549/0.069	598/0.045	699/0.025

Espectroscopía infrarroja FTIR²⁶

En las Figuras 11 y 12 podemos observar los espectros FTIR obtenidos de TBrPP y TBrPP(SO₃Na)₄.

En la Figura 11 se muestra el espectro de IR de la TBrPP, donde observamos a una banda de intensidad débil a 3305 cm⁻¹ propia del estiramiento del enlace N-H del pirrol, el estiramiento característico del doble enlace C=C presenta una banda de intensidad media a 1473 cm⁻¹, en 1068 cm⁻¹ observamos la banda de estiramiento con intensidad media

²⁶ Colthup, NB; J. Opt. Soc. Am., 40, 397-400, 1950.

asignada al enlace C-N, la banda de vibraciones de C-C se presenta con una intensidad fuerte a 794 cm^{-1} y por último encontramos la banda el enlace C-Br con una intensidad media a 729 cm^{-1} .

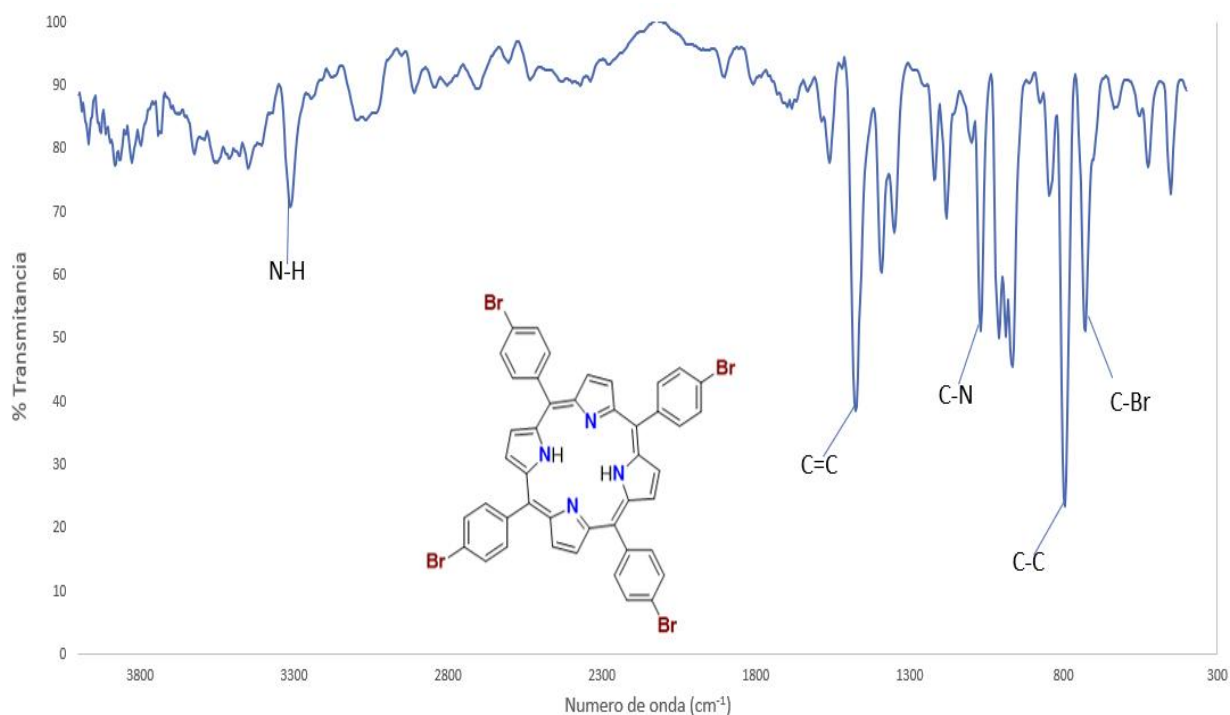


Figura 11. Espectro FTIR en pastilla de KBr de TBrPP.

En la Figura 12 observamos el espectro de IR de $\text{TBrPP}(\text{SO}_3\text{Na})_4$, en donde observamos el estiramiento del enlace C=C con una intensidad fuerte a 1577 cm^{-1} , mientras que a 1459 y 1056 cm^{-1} observamos la primera banda con intensidad media y la segunda banda con intensidad fuerte características del estiramiento del doble enlace S=O, además de que en 1192 se observa la banda de intensidad fuerte para el enlace C-N, mientras que en 802 cm^{-1} con una intensidad media observamos la banda de estiramiento del enlace S-O lo que confirma la presencia del grupo sulfato en la porfirina y por ultimo a 621 cm^{-1} con una intensidad media observamos la banda del enlace C-Br.

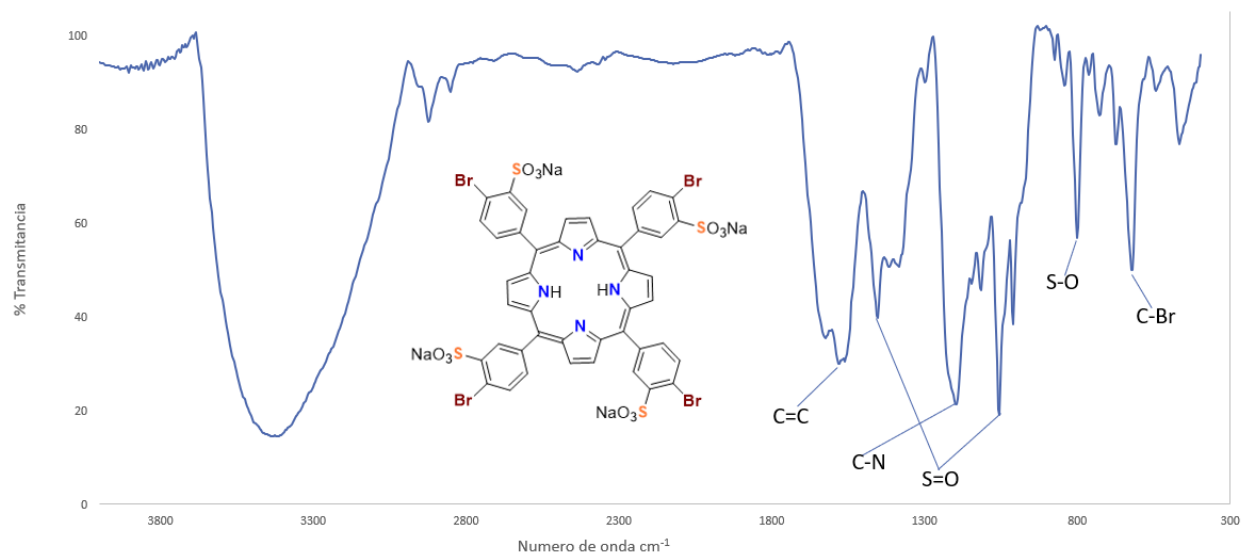


Figura 12. Espectro FTIR en pastilla de KBr de TBrPP(SO₃Na)₄.

Espectroscopía infrarroja FTIR-ATR

En las Figuras 13 y 14 podemos observar los espectros FTIR-ATR obtenidos de TBrPP y TBrPP(SO₃Na)₄.

Derivado del análisis de las Figuras 11 y 12 se optó por la técnica ATR para la obtención de estos espectros con el fin de buscar si el KBr utilizado como matriz para la obtención de los espectros anteriores, interfería en los resultados dando bandas que no correspondieran a algún grupo funcional.

En la Figura 13 observamos una **señal** banda débil a los 3310 cm⁻¹ propia del enlace N-H del pirrol, mientras que en 1470 cm⁻¹ observamos el estiramiento propio del enlace C=C con una banda de intensidad media, en 1010 cm⁻¹ observamos la banda de estiramiento de intensidad media propia del enlace C-N, la banda propia de las vibraciones del enlace C-C se localiza en 795 cm⁻¹ con una intensidad fuerte, para terminar encontramos en 729 cm⁻¹ una banda de intensidad media propia del enlace C-Br observando las mismas señales con ligeros desplazamientos siendo el cambio más notable la zona de 3500-3300 cm⁻¹.

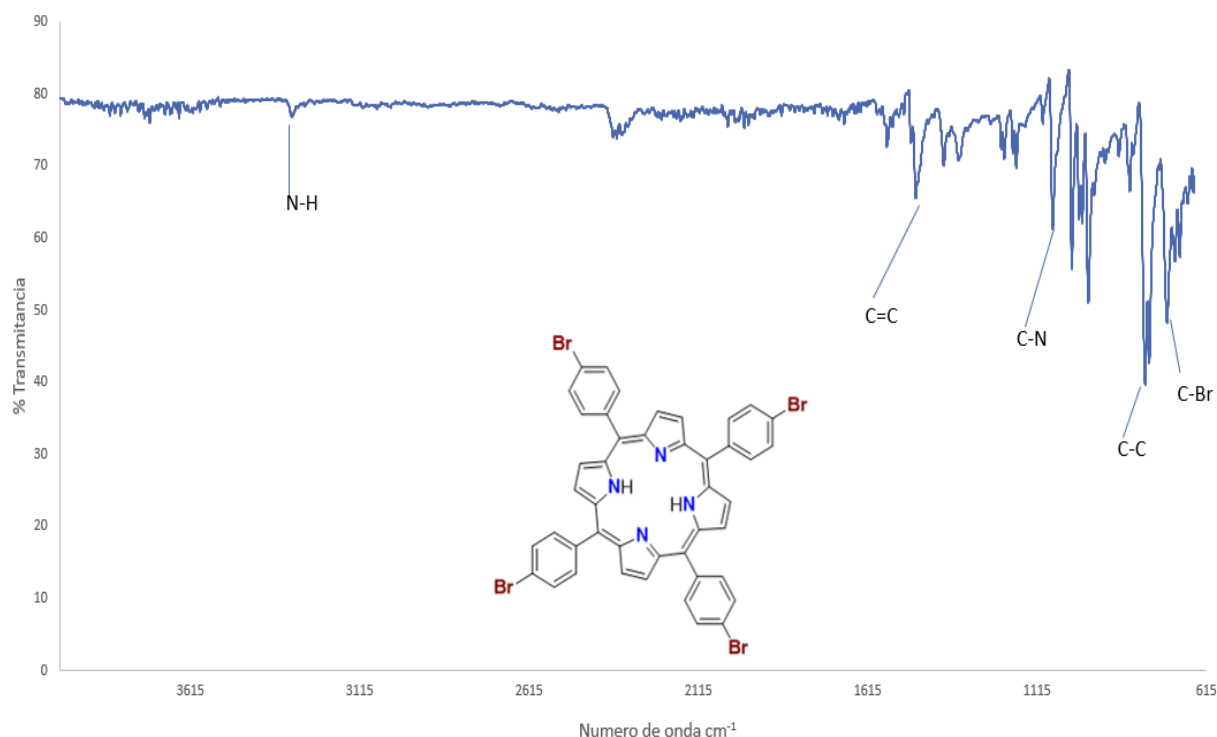


Figura 13. Espectro de FTIR-ATR de TBrPP.

En la Figura 14 observamos una notable mejoría y la disminución de la banda en la zona de 3500 a 3300 cm^{-1} lo que nos indica que la matriz y el compuesto tiene presencia de humedad determinando que no se encontraba en las condiciones adecuadas para su determinación lo que nos generó una banda muy notoria del enlace O-H en el espectro de la figura 12, después de este análisis observamos el estiramiento del enlace C-N con una intensidad media a 1550 cm^{-1} , mientras que a 1450 y 1050 cm^{-1} observamos la primera banda con intensidad media y la segunda banda con intensidad fuerte características del estiramiento del doble enlace S=O, mientras que en 795 cm^{-1} con una intensidad media observamos la banda de estiramiento del enlace S-O lo que confirma la presencia del grupo sulfato en la porfirina y por ultimo a 630 cm^{-1} con una intensidad media observamos la banda de compuestos alifáticos de bromo con esto demostramos por medio de ambas técnicas que aunque hay pequeños desplazamientos en las señales ambas técnicas nos ayudaron a la identificación de los grupos funcionales de ambas porfirinas.

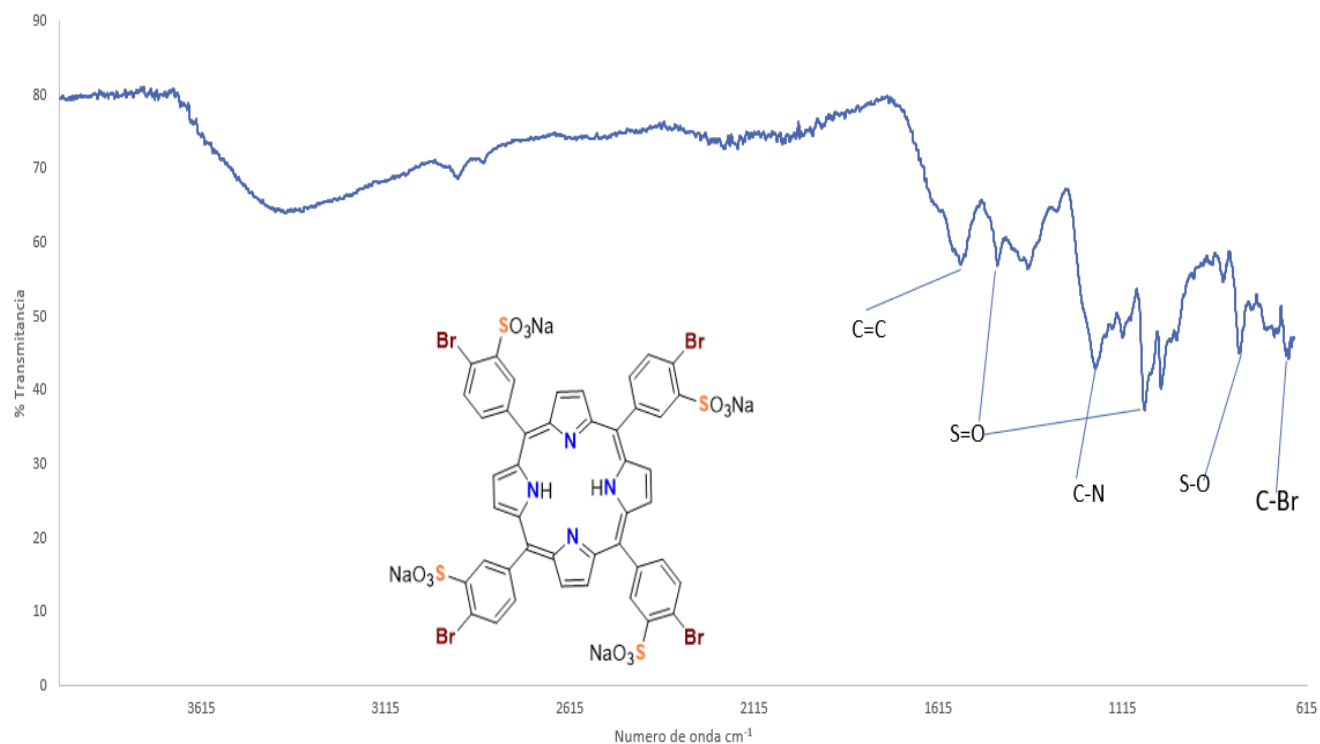


Figura 14. Espectro FTIR-ATR de TBrPP(SO₃Na)₄.

Resonancia Magnética Nuclear de ¹H (RMN ¹H)

En la figura 15 se muestra el espectro de RMN ¹H de la TBrPP, en el que se observan cuatro señales propias de la molécula, en el campo alto se observa una señal simple de intensidad media con un desplazamiento en -2.86 ppm, e integral relativa para 1 hidrógeno, que corresponde al hidrógeno presente en el grupo amino del pirrol. Esta señal en campo alto se debe al efecto que presenta la anisotropía diamagnética del anillo de porfirina ya que blindo a los protones N-H internos generando un apantallamiento que provoca el desplazamiento químico hacia este valor negativo. En campo bajo observamos en la zona de los hidrógenos aromáticos las señales asociadas al bromo-benceno, éstas están presentes en un intervalo de 7.93 a 8.09 ppm, ambos son señales dobles con intensidad media asociada a los hidrógenos *meta* y *orto*, asignados como A y B, respectivamente lo que demuestra un sistema de acoplamiento AA'BB' derivado de la simetría del bromo-benceno. Para los hidrógenos A la constante de acoplamiento es de 7.80 Hz y para los hidrógenos B la constante de acoplamiento de 7.85 Hz; con una integral relativa de 4 hidrógenos para ambos hidrógenos. Finalmente, en un desplazamiento en 8.84 ppm se observa una señal simple con integral relativa de 4 hidrógenos asociada al

protón del pirrol asignado como c, como se mencionó antes todas estas señales de campo bajo son causadas por el efecto de la anisotropía diamagnética del anillo de porfirina ya que desprotege tanto a los protones del bromo-benceno como a los protones del pirrol.

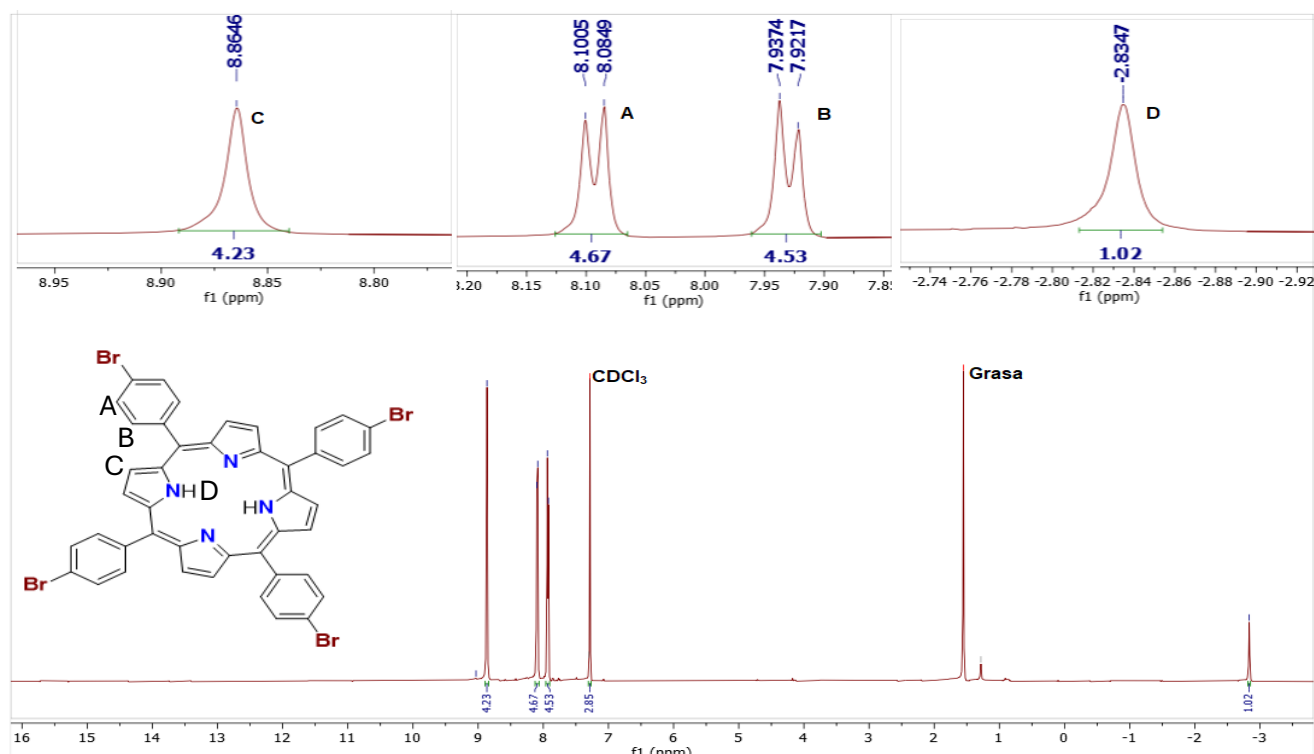


Figura 15. Espectro de RMN ^1H de TBrPP en CDCl_3 a 500 MHz

Derivado de pruebas de solubilidad no fue posible realizar el espectro de $\text{TBrPP}(\text{SO}_3\text{Na})_4$ en CDCl_3 por lo que se optó por realizarlo en D_2O , DMSO-d_6 y CD_3OD . Con CD_3OD se obtuvo un espectro de RMN ^1H adecuado para la identificación del compuesto y se presenta en la Figura 16. En el espectro se observa una señal presente en 8.96 ppm que presenta una integral relativa para 2 hidrógenos, la cual es asignada al protón de los anillos pirrólicos del anillo porfirínico, además de la presencia de señales muy amplias que se pueden asignar a los protones B, C y D; esperando como multiplicidades para B una señal doble, para C una señal doble de dobles y para D una señal doble, las cuales no se les puede determinar constante de acoplamiento derivado a la amplitud y poca definición de estas.

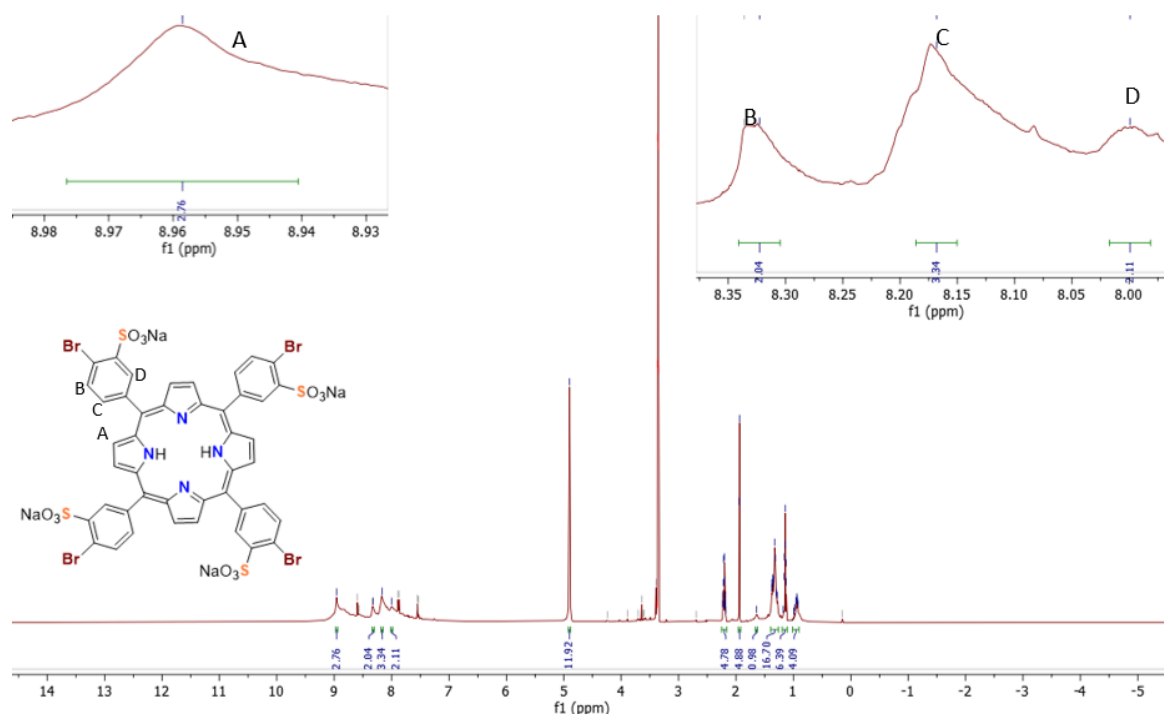


Figura 16. Espectro de RMN ^1H de $\text{TBrPP}(\text{SO}_3\text{Na})_4$ en CD_3OD a 500 MHz.

Curvas de valoración por espectroscopía UV-Vis

Se comenzó trabajando con la TBrPP y su reactividad con metales, pero al iniciar los experimento por este método se pudo observar que se requería un exceso de metal para poder observar cambios en la banda Soret lo cuál sería un indicativo de la formación de la metaloporfirina; además la solubilidad de la porfirina también generó complicaciones por lo que se buscó un método que proporcionara una mejor solubilidad de la porfirina y pudiera estar en una misma fase con el metal en disolución por lo que después de obtener la $\text{TBrPP}(\text{SO}_3\text{Na})_4$ se optó por trabajar con ella para llevar a cabo las valoraciones. Se estableció que en metanol se presentaron los mejores resultados: observando cambios notables en poco tiempo, lográndose realizar las valoraciones en relación estequiométrica 1:1 porfirina-metal y ajustando concentraciones a partir de soluciones madre. Los resultados se encuentran en la Tabla 4.

Tabla 4. Milimoles adicionados de solución de acetatos ($1.49 \times 10^{-5} \text{ M}$).

Acetatos ($1.49 \times 10^{-5} \text{ M}$)	mmoles adicionados
0.1	1.49×10^{-6}
0.2	2.98×10^{-6}
0.3	4.47×10^{-6}
0.4	5.96×10^{-6}
0.5	7.45×10^{-6}
0.6	8.94×10^{-6}
0.7	1.04×10^{-5}
0.8	1.19×10^{-5}
0.9	1.34×10^{-5}
1	1.49×10^{-5}

Valoración de $\text{TBrPP}(\text{SO}_3\text{Na})_4$ con acetato de zinc en UV-Vis

En la Figura 17 observamos la comparación entre la $\text{TBrPP}(\text{SO}_3\text{Na})_4$ y el producto de la adición del ion Zn^{2+} ; esta valoración espectrofotométrica se llevó a cabo en metanol observando que solo se presentó una dilución de la porfirina sin lograr la obtención de la metaloporfirina.

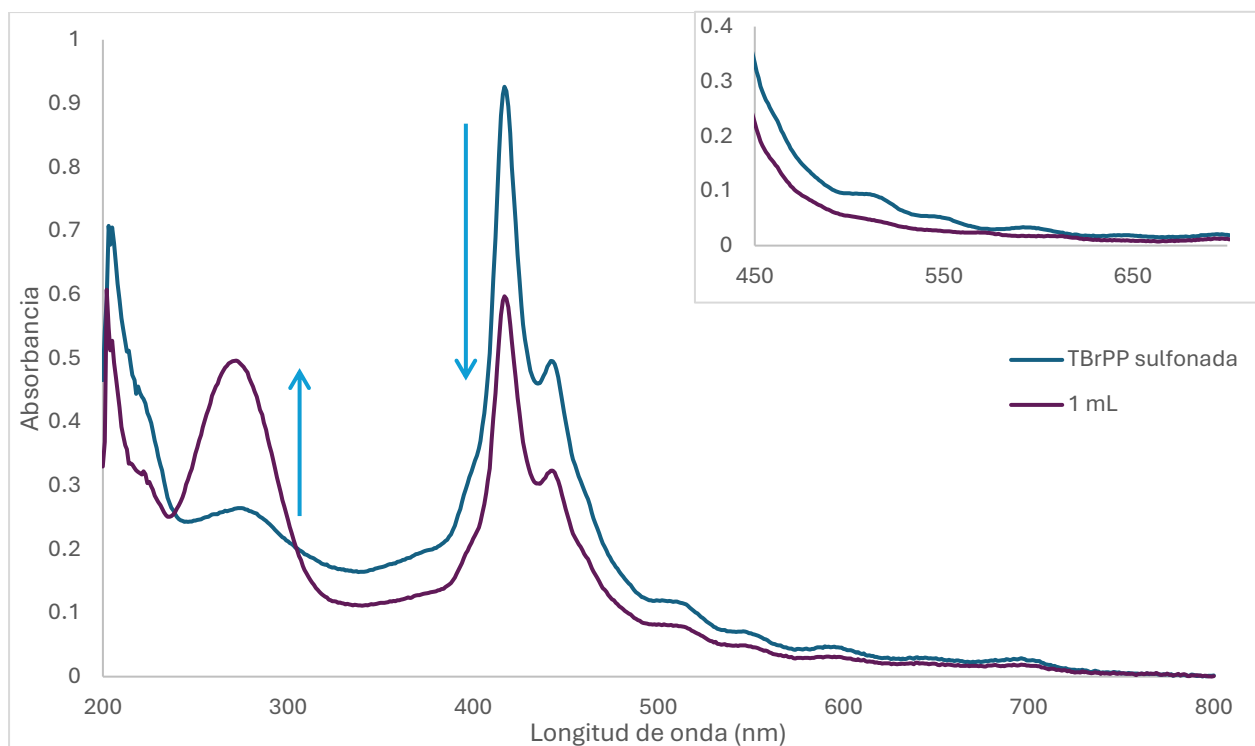


Figura 17. Comparativa entre $TBrPP(SO_3Na)_4$ y el producto de la adición de 1 mL de solución de acetato de zinc ($1.49 \times 10^{-5} M$).

En la Figura 18 se observa la secuencia de adición de ion Zn^{2+} hasta alcanzar la igualdad estequiométrica con la concentración de $TBrPP(SO_3Na)_4$, sin embargo, la $TBrPP(SO_3Na)_4$ no logró captar al ion metálico ya que el radio iónico que presenta es muy pequeño para formar los enlaces con el núcleo de la porfirina evitando la formación de la metaloporfirina lo que hace que no se observe un cambio óptico detectable por el equipo y solo se observa la disminución de la concentración de la porfirina y el aumento en la absorbancia en la banda del ion acetato.

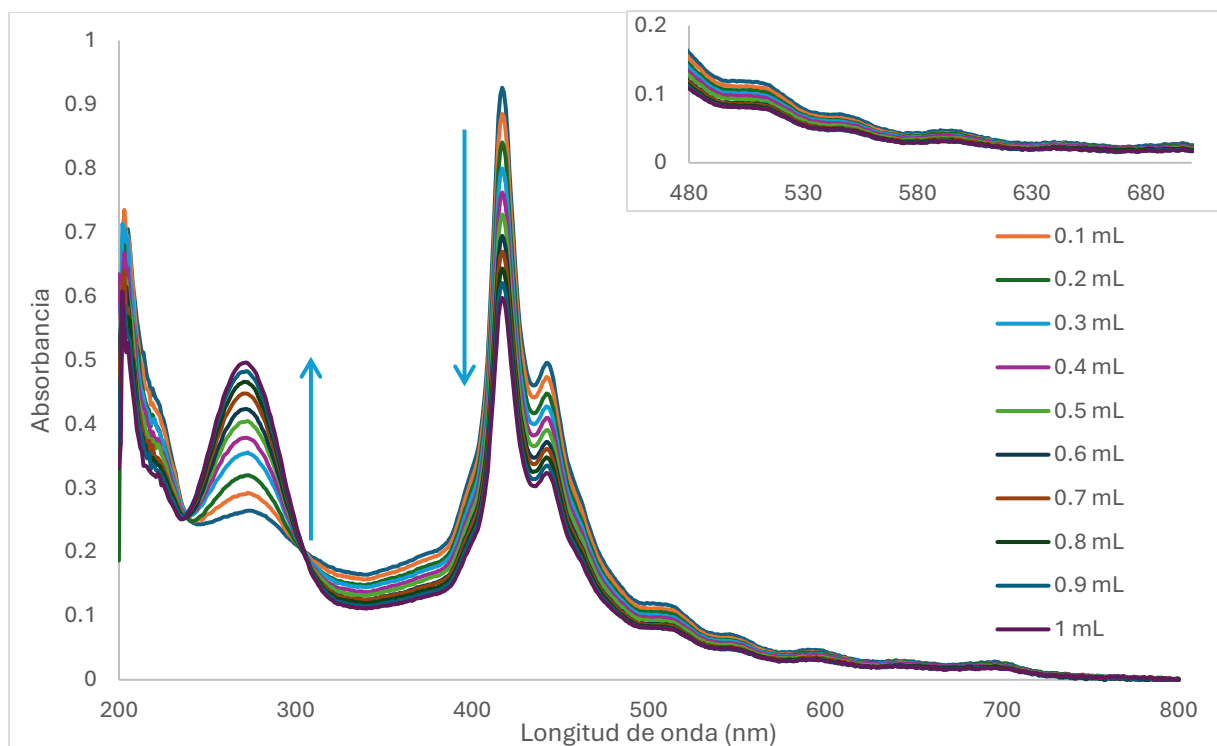


Figura18. Valoración espectrofotométrica de $\text{TBrPP}(\text{SO}_3\text{Na})_4$ con solución de acetato de zinc ($1.49 \times 10^{-5} \text{ M}$).

Valoración de $\text{TBrPP}(\text{SO}_3\text{Na})_4$ con acetato de cadmio en UV-Vis

En la Figura 19 observamos la comparación entre la $\text{TBrPP}(\text{SO}_3\text{Na})_4$ y con la adición del ion Cd^{2+} en igualdad estequiométrica. Esta valoración se llevó a cabo en metanol y se obtuvieron los espectros que muestran la formación de la metaloporfirina.

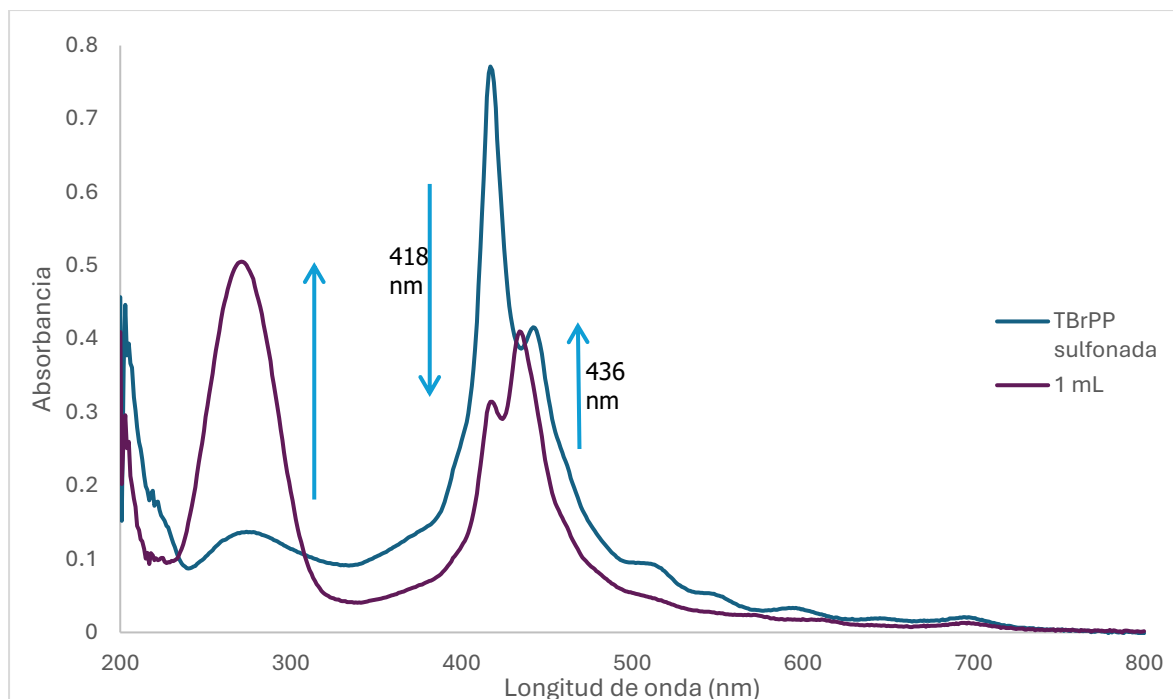


Figura19. Comparativa entre $TBrPP(SO_3Na)_4$ y el producto de su adición con 1 mL de solución de acetato de cadmio ($1.49 \times 10^{-5} M$).

En la Figura 20 se observa la secuencia de adición de ion Cd^{2+} hasta alcanzar la igualdad estequiométrica con la concentración de $TBrPP(SO_3Na)_4$ todo esto es ocasionado debido a que al momento de formar los complejos con el ion Cd^{2+} ya que el radio iónico es adecuado para la formación de los enlaces de complejos con el núcleo de la porfirina para llevar a cabo la complejación lo que ocasiona que se observe una nueva banda Soret en 436 nm propia de la metaloporfirina y la disminución de la banda Soret de la porfirina base libre en 418 nm.

Además de la presencia de un punto isobéptico el cual indica que en ese punto todas las mediciones presentan un momento en el cual la concentración de $TBrPP(SO_3Na)_4$ y el ion metálico es igualitaria en todas las mediciones.

Posteriormente se hicieron cálculos estadísticos para determinar ciertos parámetros que ayudan a fortalecer el trabajo realizado.

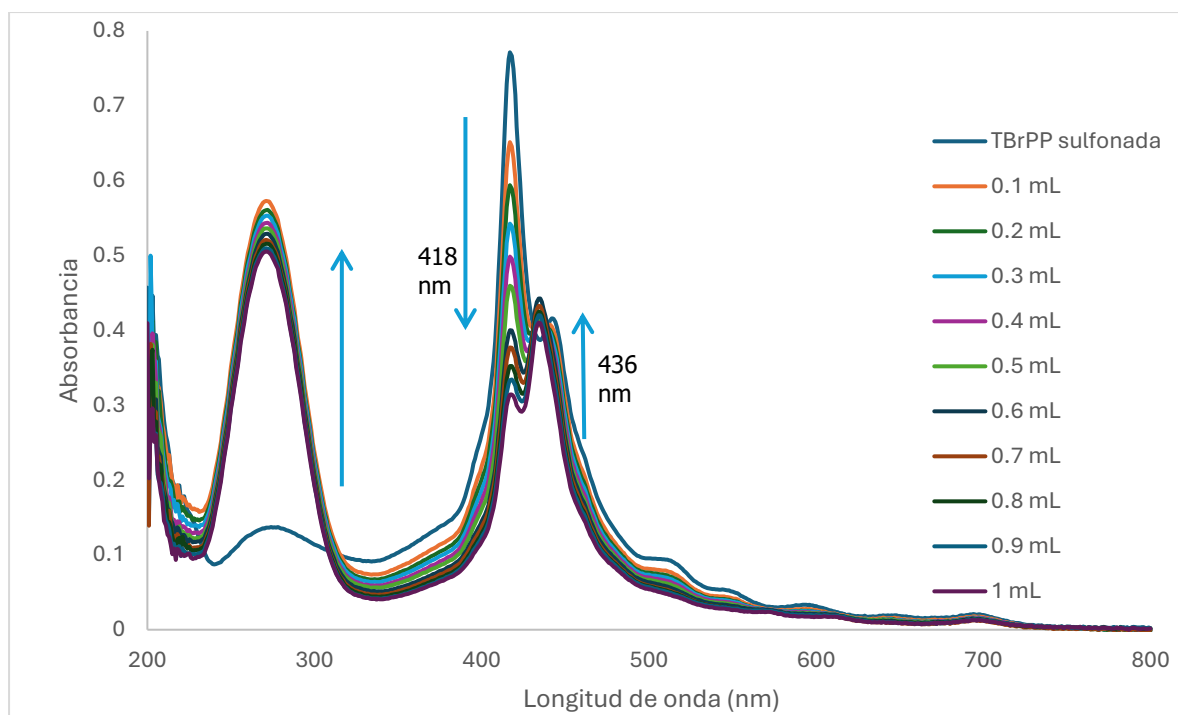


Figura 20. Valoración espectrofotométrica de TBrPP(SO₃Na)₄ con solución de acetato de Cadmio ($1.49 \times 10^{-5} M$).

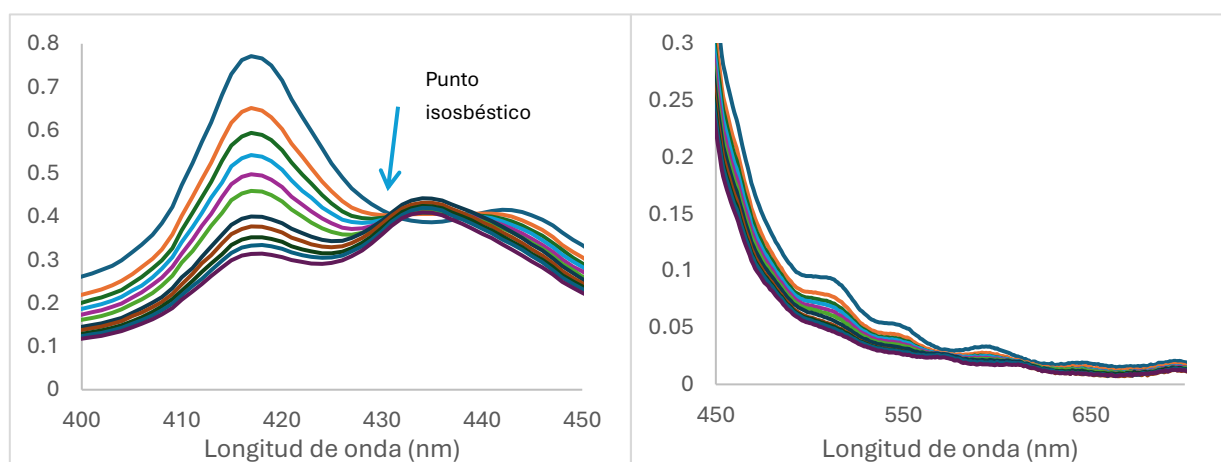


Figura 21. Ampliación de Banda Soret donde se observa el punto isobéptico en 432 nm y Bandas Q de la figura 20

Con los datos obtenidos presentados en la Tabla 5, y después de observar el decremento de la banda Soret se decidió emplearlos para obtener el coeficiente de correlación del experimento presentado en la Figura 22 así como otros datos estadísticos para poder validar el método.

Tabla 5. Relación entre concentración de acetato de cadmio vs absorbancia en banda Soret (416 nm).

Concentración	Abs
0	0.766
1.49×10^{-6}	0.645
2.98×10^{-6}	0.589
4.47×10^{-6}	0.539
5.96×10^{-6}	0.495
7.45×10^{-6}	0.457
8.94×10^{-6}	0.399
1.04×10^{-5}	0.376
1.19×10^{-5}	0.352
1.34×10^{-5}	0.334
1.49×10^{-5}	0.314

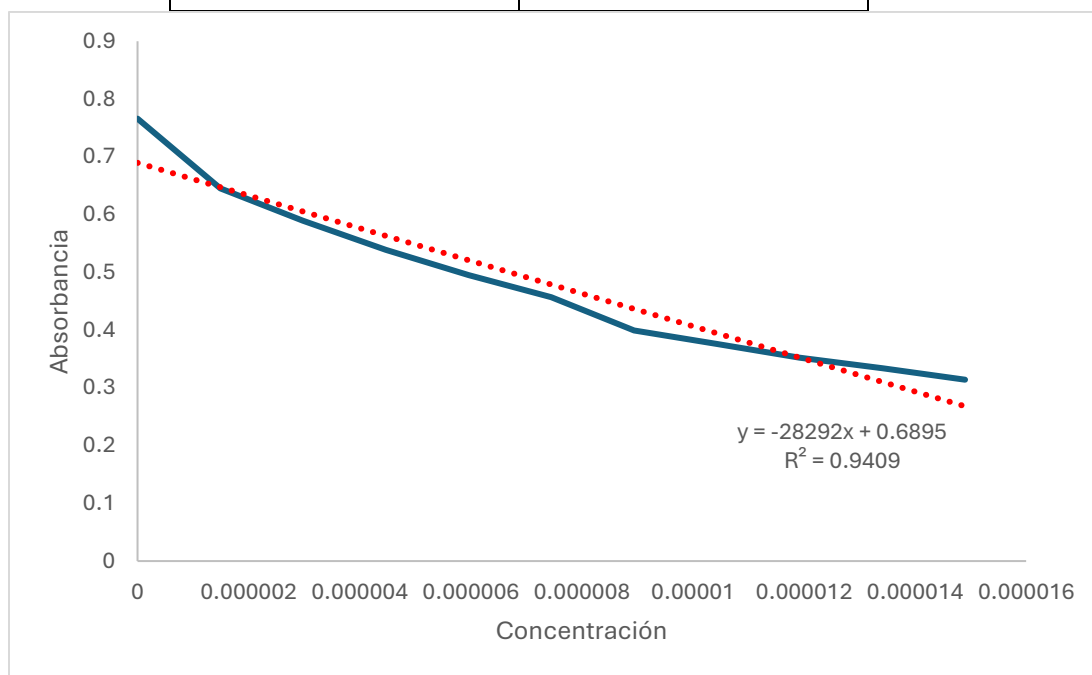


Figura 22. Linealidad de TBrPP(SO₃Na)₄ con diferentes concentraciones de acetato de Cadmio en metanol.

Coeficiente de correlación

Para determinar el coeficiente de correlación ocuparemos la siguiente fórmula:

$$r = \frac{\sum_i \{(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})\}}{\{[\sum_i (x_i - \bar{x})^2][\sum_i (y_i - \bar{y})^2]\}^{1/2}}$$

Por lo tanto, tendremos que trabajar con los datos obtenidos los cuales se trasladaron a la Tabla 6 para comenzar con el tratamiento estadístico para poder ser usados en la formulas correspondientes

Tabla 6. Datos para la obtención del coeficiente de correlación, así como cálculo de pendiente y ordenada.

X	y	x- $\bar{x}$	(x- $\bar{x}$) ²	y- $\bar{y}$	(y- $\bar{y}$) ²	(x- $\bar{x}$)*(y- $\bar{y}$)
0	0.766	-0.00000745	5.55025E-11	0.287272727	0.08252562	-2.14018E-06
1.49E-06	0.645	-0.00000596	3.55216E-11	0.166272727	0.02764662	-9.90985E-07
2.98E-06	0.589	-0.00000447	1.99809E-11	0.110272727	0.012160074	-4.92919E-07
4.47E-06	0.539	-0.00000298	8.8804E-12	0.060272727	0.003632802	-1.79613E-07
5.96E-06	0.495	-0.00000149	2.2201E-12	0.016272727	0.000264802	-2.42464E-08
7.45E-06	0.457	0	0	-0.021727273	0.000472074	0
8.94E-06	0.399	0.00000149	2.2201E-12	-0.079727273	0.006356438	-1.18794E-07
1.04E-05	0.376	0.00000298	8.8804E-12	-0.102727273	0.010552893	-3.06127E-07
1.19E-05	0.352	0.00000447	1.99809E-11	-0.126727273	0.016059802	-5.66471E-07
1.34E-05	0.334	0.00000596	3.55216E-11	-0.144727273	0.020945983	-8.62575E-07
1.49E-05	0.314	0.00000745	5.55025E-11	-0.164727273	0.027135074	-1.22722E-06
0.00008195	5.266	0	2.44211E-10	0	0.207752182	-6.90913E-06
7.45E-06	0.4787					

²⁷ Miller, JN.; Jiménez, C.; Miller, JC., Madrid: Prentice Hall. 111-127, 2002

Sustituyendo en la ecuación anterior:

$$r = \frac{-6.909 \times 10^{-6}}{\sqrt{(2.442 \times 10^{-10}) \times (2.077)}}$$

$$r = -0.97$$

Lo que nos indica tal y como se muestra en la gráfica que obtenemos una correlación de pendiente negativa demostrando que, aunque los puntos se desvían de la mejor línea la correlación que estos presentan es elevada.

Pero para determinar si la correlación es significativa se empleará la prueba t con la cual determinaremos una correlación significativa.

$$t = \frac{|r|\sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}}$$

Sustituyendo en la ecuación anterior:

$$t = \frac{|-0.97|\sqrt{10-2}}{\sqrt{1-(-0.97^2)}}$$

$$t = 11.284$$

El valor obtenido de t se comparó con el valor para 8 grados de libertad con un 99.9% de confianza el cual es 5.041, por lo que nuestro valor obtenido es mayor al valor tabulado rechazando la hipótesis nula y determinando que la correlación presentada por nuestro trabajo es significativa.

Cálculo de pendiente y ordenada

Para calcular la pendiente ocuparemos la siguiente formula

$$b = \frac{\sum_i \{(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})\}}{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}$$

Mientras que para calcular la ordenada ocuparemos esta formula

$$a = \bar{y} - b\bar{x}$$

En las cuales emplearemos los datos obtenidos de la Tabla 10

Sustituyendo en ambas ecuaciones

$$b = \frac{-6.90913 \times 10^{-6}}{2.44211 \times 10^{-10}}$$

$$b = -28292$$

$$a = 0.4787 - ((-28292)(7.45 \times 10^{-6}))$$

$$a = 0.6895$$

Los datos obtenidos son iguales a los obtenidos por el programa estadístico empleado por lo que podemos determinar que se realizó un correcto manejo de datos por parte de ambos métodos.

Error en la pendiente

Una vez obtenidos los datos anteriores podemos continuar con el cálculo del error en la pendiente para nuestras valoraciones en las cuales emplearemos las siguientes formulas

Primero calcularemos los errores aleatorios en y

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2}{n - 2}}$$

Para continuar con la desviación estándar de la pendiente

$$S_b = \frac{S_{y/x}}{\sqrt{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}}$$

Y terminar con la desviación estándar de la ordenada en el origen

$$S_a = S_{y/x} \sqrt{\frac{\sum_i x_i^2}{n \sum_i (x_i - \bar{x})^2}}$$

Todo esto ocupando los datos obtenidos en la Tabla 7 y haciendo los cálculos correspondientes para obtener los valores estadísticos.

Tabla 7. Datos para obtener el error en la pendiente.

x	x ²	y	y ²	$\hat{y}$	y - $\hat{y}$	(y - $\hat{y}$) ²
0	0	0.766	0.586756	0.6895	0.0765	0.00585225
1.49E-06	2.2201E-12	0.645	0.416025	0.64734492	0.00234492	5.49865E-06
2.98E-06	8.8804E-12	0.589	0.346921	6.05E-01	0.01618984	0.000262111
4.47E-06	1.99809E-11	0.539	0.290521	0.56303476	0.02403476	0.00057767
5.96E-06	3.55216E-11	0.495	0.245025	5.21E-01	0.02587968	0.000669758
7.45E-06	5.55025E-11	0.457	0.208849	0.47872460	0.02172460	0.000471958
8.94E-06	7.99236E-11	0.399	0.159201	4.37E-01	0.03756952	0.001411469
1.04E-05	1.08785E-10	0.376	0.141376	0.39441444	0.01841444	0.000339092
1.19E-05	1.42086E-10	0.352	0.123904	3.52E-01	0.00025936	6.72676E-08
1.34E-05	1.79828E-10	0.334	0.111556	0.31010428	0.02389572	0.000571005
1.49E-05	2.2201E-10	0.314	0.098596	2.68E-01	0.0460508	0.002120676
0.00008195	8.54739E-10	5.266	2.72873	5.2659706	2.94E-05	0.012281555

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{0.0123}{8}}$$

$$S_{y/x} = 0.039$$

Con este resultado determinamos que los errores aleatorios en la dirección y son pequeños por lo tanto el ajuste necesario para los puntos con respecto a x es mínimo lo que demuestra que la prueba es real con pequeños defectos del analista.

Procedemos a calcular la desviación estándar de la pendiente

$$S_b = \frac{0.039}{\sqrt{2.44 \times 10^{-10}}}$$

$$S_b = 2507$$

Calculamos la desviación estándar de la ordenada

$$S_a = 0.039 \sqrt{\frac{8.55 \times 10^{-10}}{10 * 2.44 \times 10^{-10}}}$$

$$S_a = 0.023$$

Una vez obtenidos estos datos nos ayudaran a determinar los límites de confianza tanto de la pendiente como de la ordenada

$$LC_b = b \pm t_{(n-2)}S_b$$

$$LC_b = 28292 \pm (2.306 * 2507)$$

$$LC_b = 28292 \pm 5781.14$$

$$LC_a = a \pm t_{(n-2)}S_a$$

$$LC_a = 0.6895 \pm (2.306 * 0.023)$$

$$LC_a = 0.6895 \pm 0.053$$

Con esto sabemos que los valores obtenidos dentro de estos límites son valores con un intervalo de confianza del 99%.

Límite de detección y cuantificación

Para calcular el límite de detección ocuparemos la siguiente fórmula

$$LOD = y_B + 3S_B$$

Mientras que para calcular el límite de cuantificación

$$LOQ = y_B + 10S_B$$

Tomando el valor de absorbancia en la banda Soret de la porfirina sola el cual es 0.6895 y el valor de la desviación estándar el cual es 0.0231.

Sustituyendo en las ecuaciones

$$LOD = y_B + 3S_B$$

$$LOD = 0.6895 + 3 * 0.0231$$

$$LOD = 0.6895 + 0.0639$$

$$LOD = 0.7590$$

$$LOQ = y_B + 10S_B$$

$$LOQ = 0.6895 + 10 * 0.0231$$

$$LOQ = 0.6895 + 0.231$$

$$LOQ = 0.9213$$

$$LOQ = 8.20 \times 10^{-6} M$$

Como podemos observar el límite de detección en esta valoración es relativamente cercano a la medición del blanco además de que el límite de cuantificación está dentro de los primeros cinco puntos lo que hace que nuestro método presente cambios en la

absorbancia de la banda Soret con poca concentración de metal demostrando el comienzo de la formación de la metaloporfirina.

VALORACIÓN 2

Posteriormente realizamos una segunda valoración con micropipetas para estandarizar el método en la medición de volúmenes con el fin de aumentar la correlación de los datos obtenidos y demostrar la reproductibilidad del método, obteniendo los siguientes resultados.

En la Figura 23 observamos nuevamente un resultado exitoso y una nueva comparación entre la $\text{TBrPP}(\text{SO}_3\text{Na})_4$ y la igualdad estequiométrica de ion metálico, esta valoración se llevó a cabo en metanol y se obtuvieron los espectros por medio de espectrofotometría UV-Vis observando la obtención de la metaloporfirina.

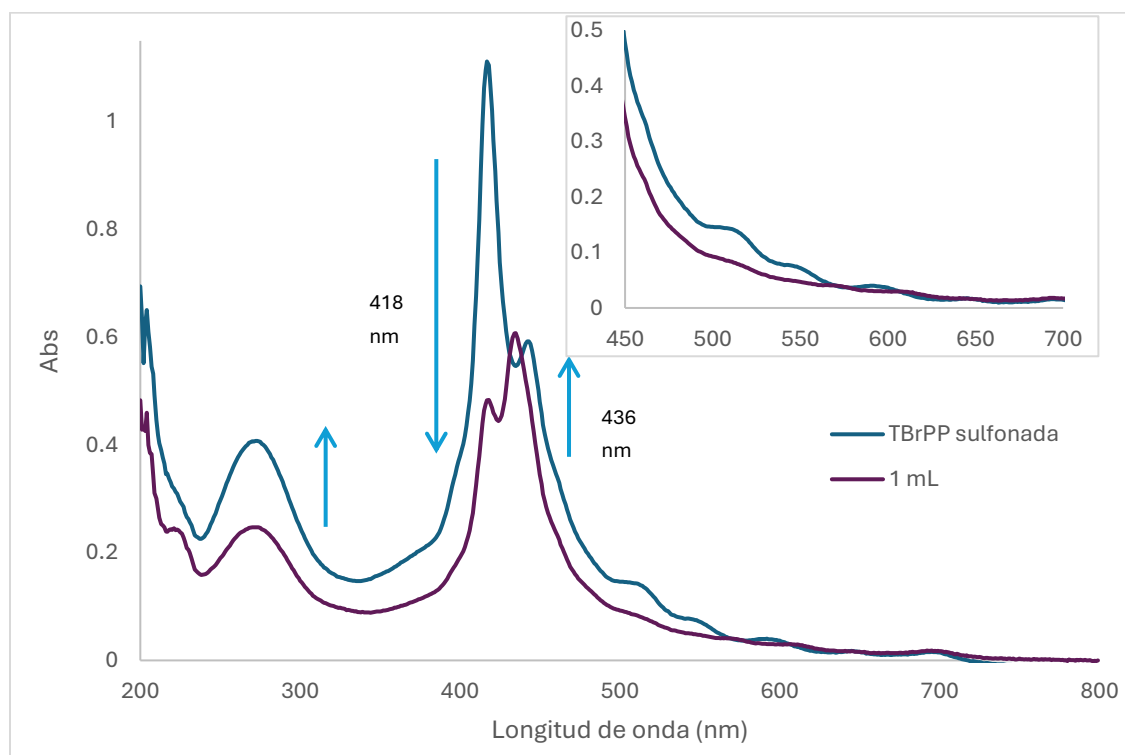


Figura 23. Comparativa entre $\text{TBrPP}(\text{SO}_3\text{Na})_4$ y su adición de 1 mL de solución de acetato de Cadmio ($1.49 \times 10^{-5} \text{ M}$).

En la Figura 24 se observa la secuencia de adición de ion Cd^{2+} hasta alcanzar la igualdad estequiométrica con la concentración de $\text{TBrPP}(\text{SO}_3\text{Na})_4$ podemos observar el mismo

efecto ya que es el ion adecuado para llevar a cabo la complejación lo que ocasiona que se observe una nueva banda Soret en 436 nm propia de la metaloporfirina y la disminución de la banda Soret de la porfirina base libre en 418 nm obteniendo un resultado similar a la valoración anterior.

Además de la presencia de un punto isobéptico el cual indica que en ese punto todas las mediciones presentan un momento en el cual la concentración de porfirina sulfonada y el ion metálico es igualitaria en todas las mediciones.

Posteriormente se hicieron cálculos estadísticos para determinar los nuevos parámetros derivados de la estandarización que ayudan a fortalecer el trabajo realizado.

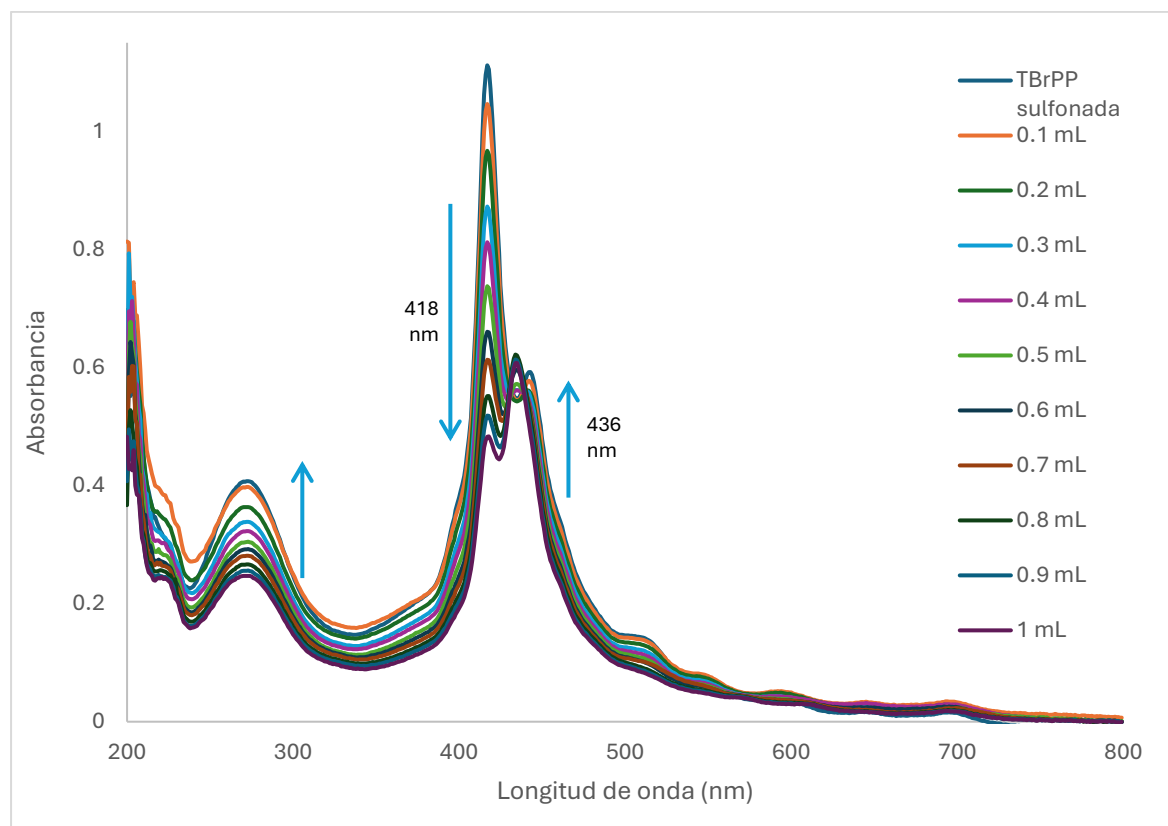


Figura 24 Valoración espectrofotométrica de $TBrPP(SO_3Na)_4$ con solución de acetato de Cadmio ($1.49 \times 10^{-5} M$)

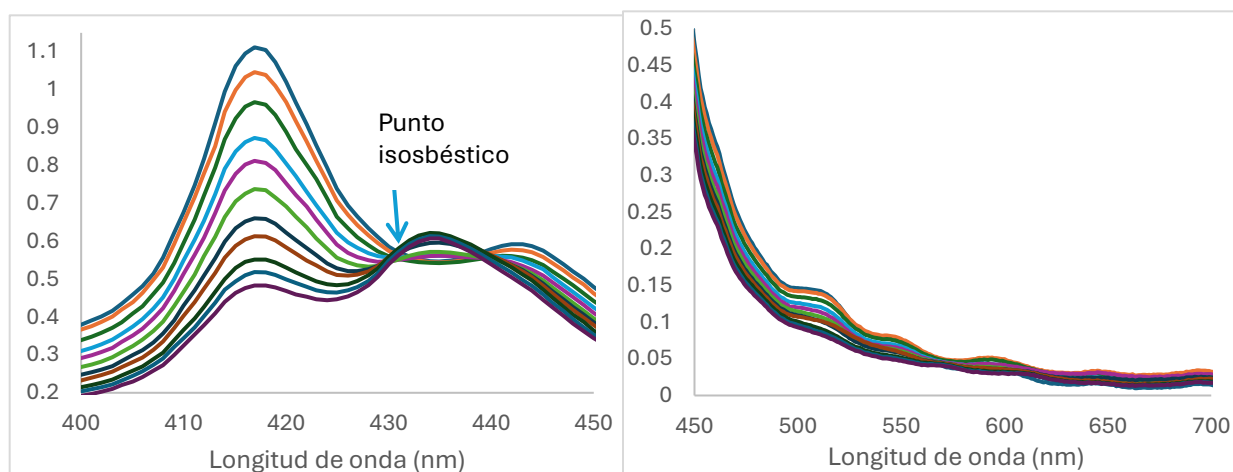


Figura 25 Ampliación de la banda Soret y las bandas Q de la figura 24

Después de realizar la segunda valoración se obtuvieron valores del decremento de la banda Soret presentados en la Tabla 12 con los cuales se obtendrán el coeficiente de variación y demás datos estadísticos para validar el método, así mismo se presenta la Figura 26 con el coeficiente de correlación del método.

Tabla 8. Relación entre concentración de acetato de cadmio vs absorbancia en banda Soret (416 nm).

Concentración	Abs
0	1.111
2.15×10^{-6}	1.046
4.30×10^{-6}	0.967
6.46×10^{-6}	0.872
8.61×10^{-6}	0.812
1.08×10^{-5}	0.737
1.29×10^{-5}	0.66
1.51×10^{-5}	0.613
1.72×10^{-5}	0.551
1.94×10^{-5}	0.518
2.15×10^{-5}	0.482

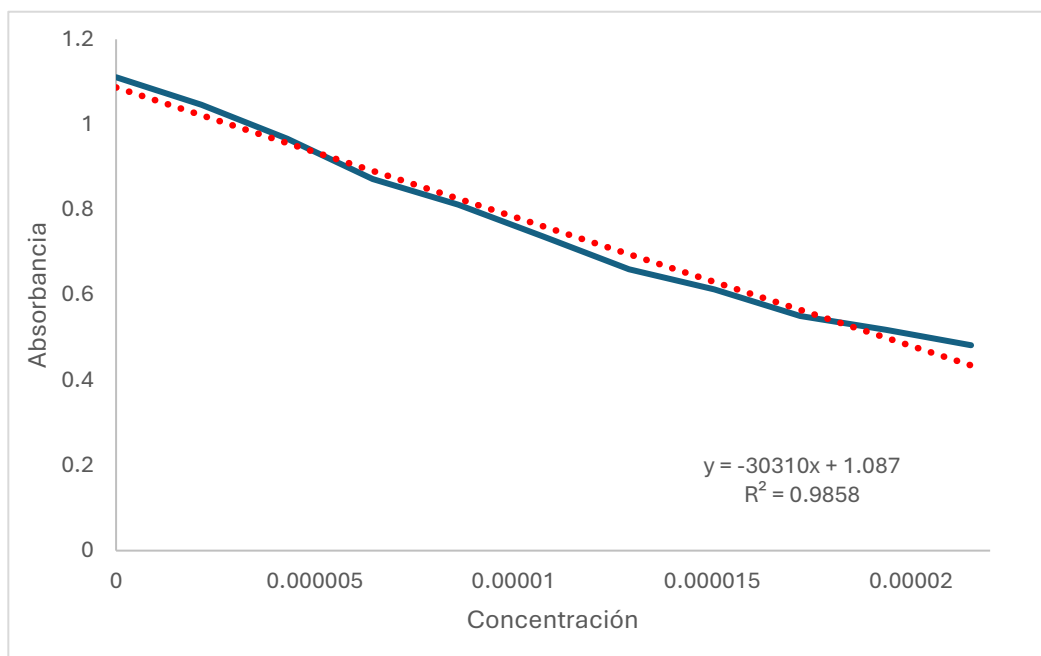


Figura 26 Linealidad de TBrPP sulfonada con diferentes concentraciones de acetato de Cadmio en metanol

Pruebas estadísticas valoración con Cd^{2+}

Coeficiente de correlación

Para determinar el coeficiente de correlación ocuparemos la siguiente formula:

$$r = \frac{\sum_i \{(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})\}}{\{[\sum_i (x_i - \bar{x})^2][\sum_i (y_i - \bar{y})^2]\}^{1/2}}$$

Por lo tanto, tendremos que trabajar con los datos obtenidos a los cuales se le realizaron cálculos para poder ocuparlos en las fórmulas siguientes, estos datos son presentados en la Tabla 9.

Tabla 9 Datos para la obtención del coeficiente de correlación, así como cálculo de pendiente y ordenada.

x	y	$x - \bar{x}$	$(x - \bar{x})^2$	$y - \bar{y}$	$(y - \bar{y})^2$	$(x - \bar{x}) * (y - \bar{y})$
0	1.111	-0.00001076	1.15778E-10	0.350181818	0.122627306	-3.76796E-06
2.15E-06	1.046	-8.608E-06	7.40977E-11	0.285181818	0.081328669	-2.45485E-06
4.30E-06	0.967	-6.456E-06	4.16799E-11	0.206181818	0.042510942	-1.33111E-06
6.46E-06	0.872	-4.304E-06	1.85244E-11	0.111181818	0.012361397	-4.78527E-07
8.61E-06	0.812	-2.152E-06	4.6311E-12	0.051181818	0.002619579	-1.10143E-07
1.08E-05	0.737	0	0	-0.023818182	0.000567306	0
1.29E-05	0.66	2.152E-06	4.6311E-12	-0.100818182	0.010164306	-2.16961E-07
1.51E-05	0.613	4.304E-06	1.85244E-11	-0.147818182	0.021850215	-6.36209E-07

1.72E-05	0.551	6.456E-06	4.16799E-11	-0.209818182	0.044023669	-1.35459E-06
1.94E-05	0.518	8.608E-06	7.40977E-11	-0.242818182	0.058960669	-2.09018E-06
2.15E-05	0.482	0.00001076	1.15778E-10	-0.278818182	0.077739579	-3.00008E-06
0.0001184	8.369	0	5.09421E-10	0	0.474753636	-1.54406E-05

Sustituyendo en la ecuación anterior:

$$r = \frac{-1.544 \times 10^{-5}}{\sqrt{(5.094 \times 10^{-10}) \times (0.474)}}$$

$$r = -0.993$$

Lo que nos indica tal y como se muestra en la gráfica que obtenemos una correlación de pendiente negativa demostrando que, la mejora en las mediciones ayuda a ajustar más la correlación en el método.

Pero para determinar si la correlación es significativa se empleará la prueba t con la cual determinaremos una correlación significativa la cual tiene que ser más elevada en comparación con la valoración anterior.

$$t = \frac{|r|\sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}}$$

Sustituyendo en la ecuación anterior:

$$t = \frac{|-0.993|\sqrt{10-2}}{\sqrt{1-(-0.993^2)}}$$

$$t = 23.555$$

El valor obtenido de t se comparó con el valor para 8 grados de libertad con un 99.9% de confianza el cual es 5.041, por lo que nuestro valor obtenido es mayor al valor tabulado rechazando la hipótesis nula y determinando que la correlación presentada por nuestro trabajo es significativa además de que nos indica que esta valoración es más precisa que la primera valoración realizada.

Cálculo de pendiente y ordenada

Para calcular la pendiente y la ordenada ocuparemos las mismas fórmulas que en la valoración anterior

$$b = \frac{\sum_i \{(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})\}}{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}$$

$$a = \bar{y} - b\bar{x}$$

En las cuales emplearemos los datos obtenidos de la Tabla 9

Sustituyendo en ambas ecuaciones

$$b = \frac{-1.54 \times 10^{-5}}{5.094 \times 10^{-10}}$$

$$b = -30310$$

$$a = 0.761 - ((-30310)(1.076 \times 10^{-5}))$$

$$a = 1.0870$$

Los datos obtenidos son iguales a los obtenidos por el programa estadístico empleado por lo que podemos determinar que se realizó un correcto manejo de datos por parte de ambos métodos.

Error en la pendiente

Una vez obtenidos los datos anteriores podemos continuar con el cálculo del error en la pendiente para nuestras valoraciones en las cuales emplearemos las siguientes formulas

Primero calcularemos los errores aleatorios en y

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2}{n - 2}}$$

Para continuar con la desviación estándar de la pendiente

$$S_b = \frac{S_{y/x}}{\sqrt{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}}$$

Y terminar con la desviación estándar de la ordenada en el origen

$$S_a = S_{y/x} \sqrt{\frac{\sum_i x_i^2}{n \sum_i (x_i - \bar{x})^2}}$$

Todo esto ocupando los datos obtenidos y haciendo cálculos presentados en la siguiente Tabla 10 para continuar con la obtención de datos estadísticos para validar el método.

Tabla 10 Datos para obtener el error en la pendiente

x	x ²	y	y ²	$\hat{y}$	y - $\hat{y}$	(y - $\hat{y}$) ²
0	0	1.111	1.234321	1.087	0.024	0.000576
2.15E-06	4.6311E-12	1.046	1.094116	1.02177288	0.02422712	0.000586953
4.30E-06	1.85244E-11	0.967	0.935089	0.95654576	0.01045424	0.000109291
6.46E-06	4.16799E-11	0.872	0.760384	0.89131864	0.01931864	0.00037321
8.61E-06	7.40977E-11	0.812	0.659344	0.82609152	0.01409152	0.000198571
1.08E-05	1.15778E-10	0.737	0.543169	0.7608644	0.0238644	0.00056951
1.29E-05	1.6672E-10	0.66	0.4356	0.69563728	0.03563728	0.001270016
1.51E-05	2.26924E-10	0.613	0.375769	0.63041016	0.01741016	0.000303114
1.72E-05	2.96391E-10	0.551	0.303601	0.56518304	0.01418304	0.000201159
1.94E-05	3.75119E-10	0.518	0.268324	0.49995592	0.01804408	0.000325589
2.15E-05	4.6311E-10	0.482	0.232324	0.4347288	0.0472712	0.002234566
0.00011836	1.78298E-09	8.369	6.842041	8.3695084	0.24850168	0.006747978

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{0.0067}{8}}$$

$$S_{y/x} = 0.029$$

Con este resultado determinamos que los errores aleatorios en la dirección y son pequeños por lo tanto el ajuste necesario para los puntos con respecto a x es mínimo aún más en comparación con la valoración 1 demostrando mejoría conforme se estandariza el método.

Procedemos a calcular la desviación estándar de la pendiente

$$S_b = \frac{0.0029}{\sqrt{5.09 \times 10^{-10}}}$$

$$S_b = 1286.77$$

Calculamos la desviación estándar de la ordenada

$$S_a = 0.029 \sqrt{\frac{1.78 \times 10^{-9}}{10 * 5.09 \times 10^{-10}}}$$

$$S_a = 0.017$$

Una vez obtenidos estos datos nos ayudaran a determinar los límites de confianza tanto de la pendiente como de la ordenada

$$LC_b = b \pm t_{(n-2)} S_b$$

$$LC_b = 30310 \pm (2.306 * 1287)$$

$$LC_b = 30310 \pm 2967.82$$

$$LC_a = a \pm t_{(n-2)} S_a$$

$$LC_a = 1.087 \pm (2.306 * 0.017)$$

$$LC_a = 1.087 \pm 0.039$$

Con esto sabemos que los valores obtenidos dentro de estos límites son valores con un intervalo de confianza del 99%.

Límite de detección y cuantificación

Para calcular el límite de detección ocuparemos la siguiente formula

$$LOD = y_B + 3S_B$$

Mientras que para calcular el límite de cuantificación

$$LOQ = y_B + 10S_B$$

Tomando el valor de absorbancia en la banda Soret de la porfirina sola el cual es 1.087 y el valor de la desviación estándar el cual es 0.0171.

Sustituyendo en las ecuaciones

$$LOQ = y_B + 3S_B$$

$$LOD = 1.087 + 3 * 0.0171$$

$$LOD = 1.087 + 0.0513$$

$$\begin{aligned}
LOD &= 1.1385 \\
LOQ &= y_B + 10S_B \\
LOQ &= 1.087 + 10 * 0.0171 \\
LOQ &= 1.087 + 0.1710 \\
LOQ &= 1.2588 \\
LOQ &= 5.67 \times 10^{-6} M
\end{aligned}$$

Como podemos observar el límite de detección más pequeño en comparación con la valoración anterior demostrando que se logró una mejor correlación en esta valoración además de que se observa que el límite de cuantificación disminuyo haciendo más asertiva la valoración y demostrando que nuestro sistema presenta cambios en la absorbancia de la banda Soret con menor concentración de metal y se observa el comienzo de la formación de la metaloporfirina respecto a la primera valoración.

Tabla 15 Comparación de datos de ambas valoraciones con acetato de cadmio

Dato estadístico	Valoración 1	Valoración 2
Coeficiente de correlación	-0.97	-0.993
Prueba t-Student	11.284	23.555
Pendiente	-28292	-30310
Ordenada	0.6895	1.0870
Errores aleatorios en y	0.039	0.029
Desviación estándar de la pendiente	2507	1286.77
Desviación estándar de la ordenada	0.023	0.017
Límite de confianza de pendiente	28292 ± 5781.14	30310 ± 2967.82
Límite de confianza de ordenada	0.6895 ± 0.053	1.087 ± 0.039
Límite de cuantificación	$8.20 \times 10^{-6} M$	$5.67 \times 10^{-6} M$
Límite de detección	0.7590	1.1385

Como podemos observar en la Tabla 15 en los datos obtenidos se observa una mejoría notable de la primera valoración a la segunda, disminuyendo los errores propios del sistema, así como una disminución en los valores de desviación estándar que al momento de calcular los límites de detección el valor aumenta y con el límite de detección el valor disminuye haciendo el proceso más certero favoreciendo el avance en el proceso de validación de este metodo.

Reproductibilidad

Se llevaron a cabo pruebas de reproductibilidad con tres analistas diferentes obteniendo los tres resultados favorables y semejantes entre sí para la valoración de la porfirina con el ion metálico Cd^{2+} lo que nos indica que el sistema es reproducible con diferentes analistas aumentando así la credibilidad del sistema. Las valoraciones se encuentran reportadas en el apéndice

Valoración de $\text{TBrPP}(\text{SO}_3\text{Na})_4$ con acetato de mercurio en UV-Vis

Derivado de los resultados obtenidos con el ion Cd^{2+} continuamos con la valoración con el ion Hg^{2+} obteniendo el espectro mostrado en la Figura 27 observando la comparación entre la porfirina base libre y porfirina con la igualdad estequiométrica de ion metálico, esta valoración se llevó a cabo en metanol y se obtuvieron los espectros por medio de espectrofotometría UV-Vis observando que solo se presentó una dilución de la porfirina sin lograr la obtención de la metaloporfirina.

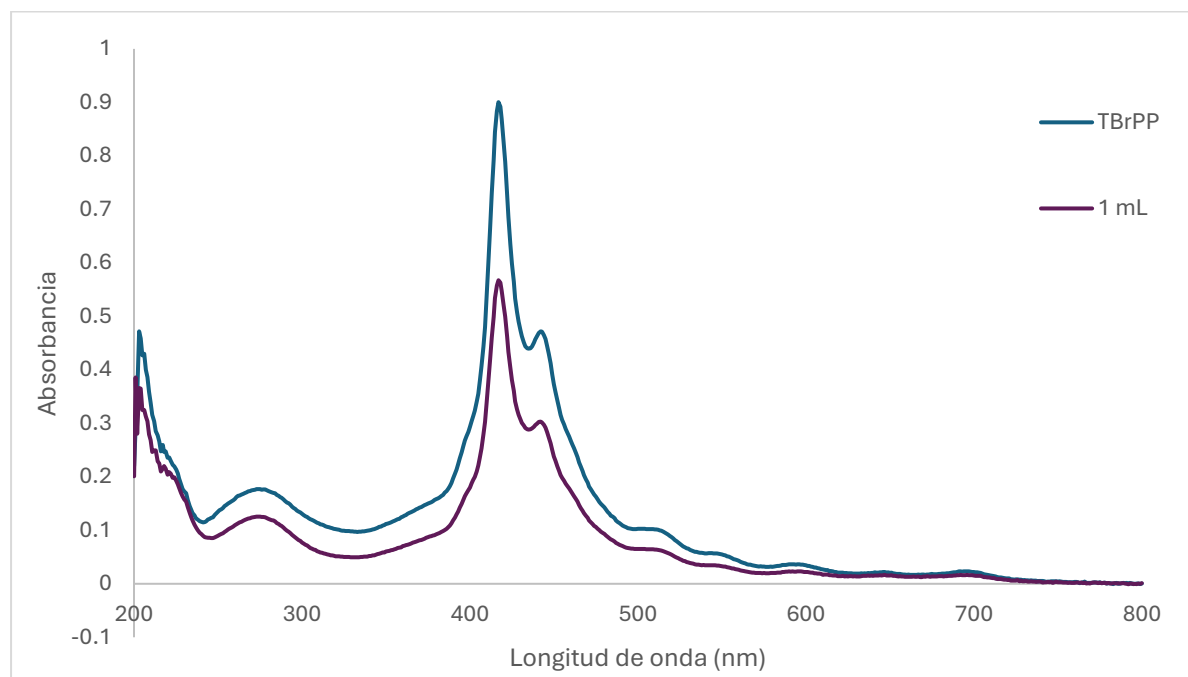


Figura 27. Comparativa entre $\text{TBrPP}(\text{SO}_3\text{Na})_4$ y su adición con 1 mL de solución de acetato de mercurio ($1.49 \times 10^{-5} \text{ M}$)

En la Figura 28 se observa la secuencia de adición de ion Hg^{2+} hasta alcanzar la igualdad estequiométrica con la concentración de $\text{TBrPP}(\text{SO}_3\text{Na})_4$ todo esto es ocasionado debido a que al momento de formar los complejos con el ion Hg^{2+} derivado de que el radio iónico es superior para la formación de los enlaces del complejo haciéndolo poco favorable para la formación de la metaloporfirina lo que no genera un cambio óptico detectable por el equipo y solo se observa la disminución de la concentración de la porfirina.

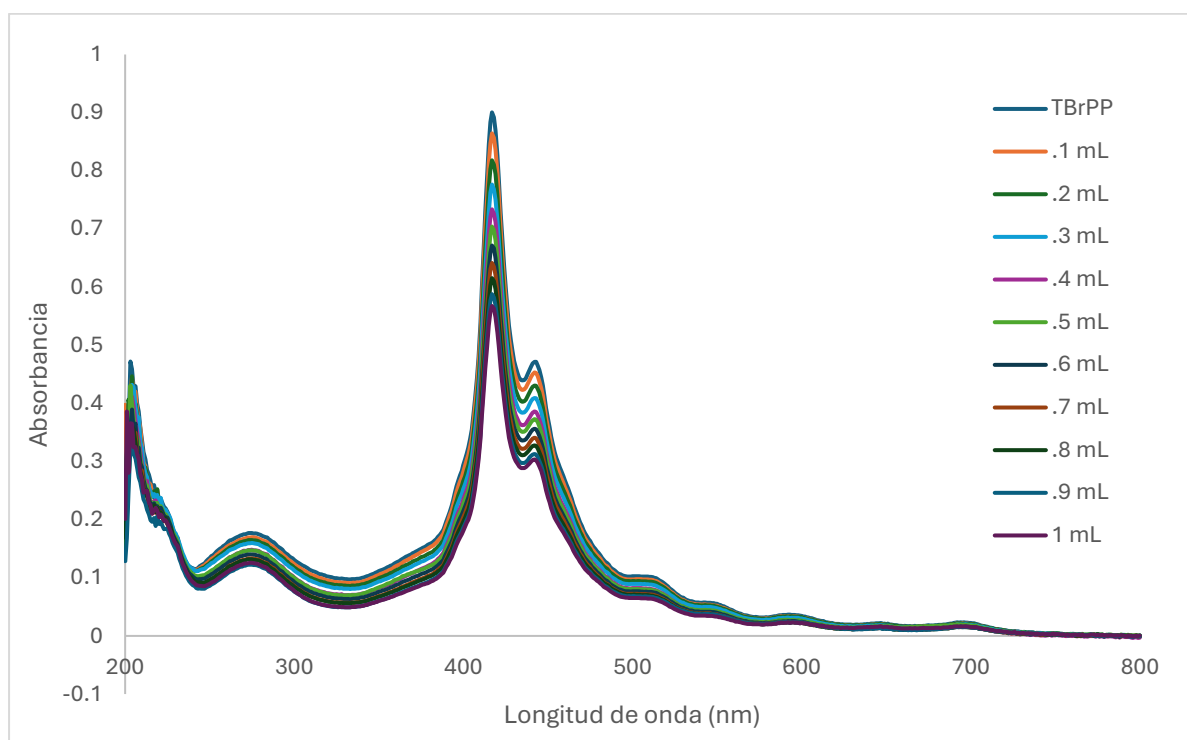


Figura 28. Valoración espectrofotométrica de $\text{TBrPP}(\text{SO}_3\text{Na})_4$ con solución de acetato de mercurio ($1.49 \times 10^{-5} \text{ M}$)

Conclusiones

Se obtuvo TBrPP de pureza elevada con reactivos de bajo costo y con un método práctico y de fácil manejo.

La reacción de sulfonación nos resulta muy efectiva para aumentar la solubilidad en solventes polares, además de favorecer la formación de enlaces de coordinación entre el núcleo de la porfirina y los iones metálicos proporcionando en la porfirina la capacidad de funcionar como sensor colorimétrico.

La TBrPP(SO₃Na)₄ presenta la característica de que la reacción de complejación porfirina-metal sea espontánea en comparación con la porfirina de partida (no sulfonada).

La TBrPP(SO₃Na)₄ presenta una selectividad muy notable al ion metálico Cd²⁺ ya que el espectro presenta cambios graduales en la absorbancia los cuales son notables en el espectro UV-Vis, en las valoraciones se demuestran coeficientes de correlación cercanos a 0.99, lo que nos demuestra una linealidad entre la absorbancia y los cambios de concentración además de que al momento de aplicar cálculos estadísticos estos ayudan a determinar que el sistema tiene un 99% de intervalo de confianza.

Se determinó que la longitud de onda de trabajo de la TBrPP(SO₃Na)₄ para la detección del ion metálico Cd²⁺ va en el rango de los 415 nm a los 440 nm.

Perspectivas

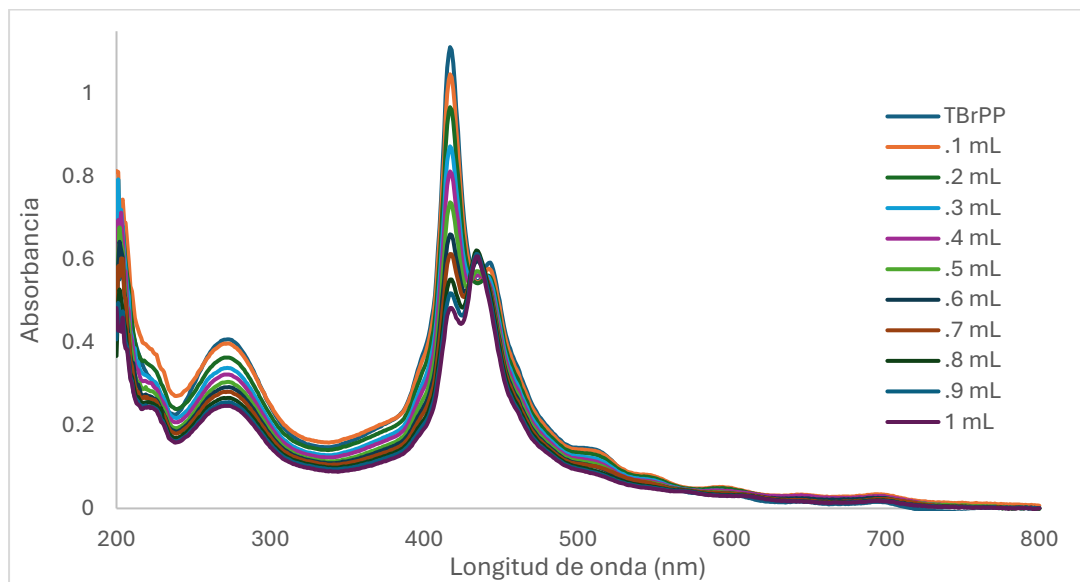
Realizar nuevos procedimientos tanto en la síntesis y la purificación de la TBrPP(SO₃Na)₄ con el fin de facilitar su identificación y caracterización.

Mejorar el sistema de valoración en agua con el fin de ocuparlo como sensor colorimétrico en muestras de agua de zonas contaminadas por Cd²⁺.

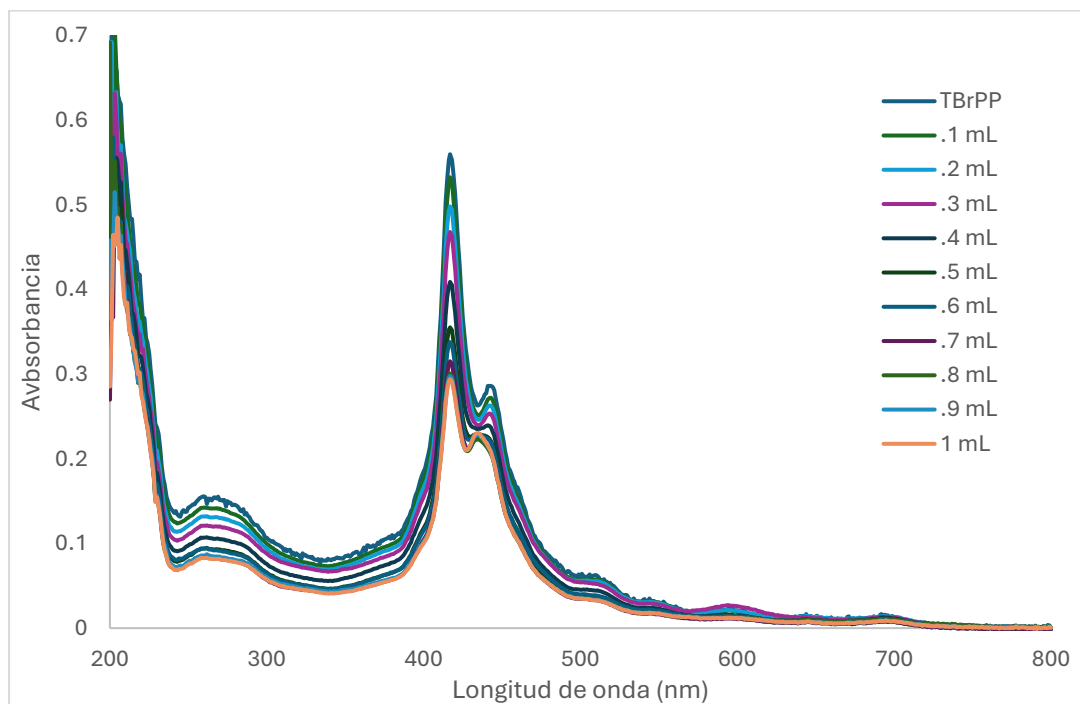
Comparar nuestro método con otros métodos de detección los cuales son más complejos tales como absorción atómica u otros sensores moleculares con el fin de determinar la efectividad de este método de características más simples.

Apéndice

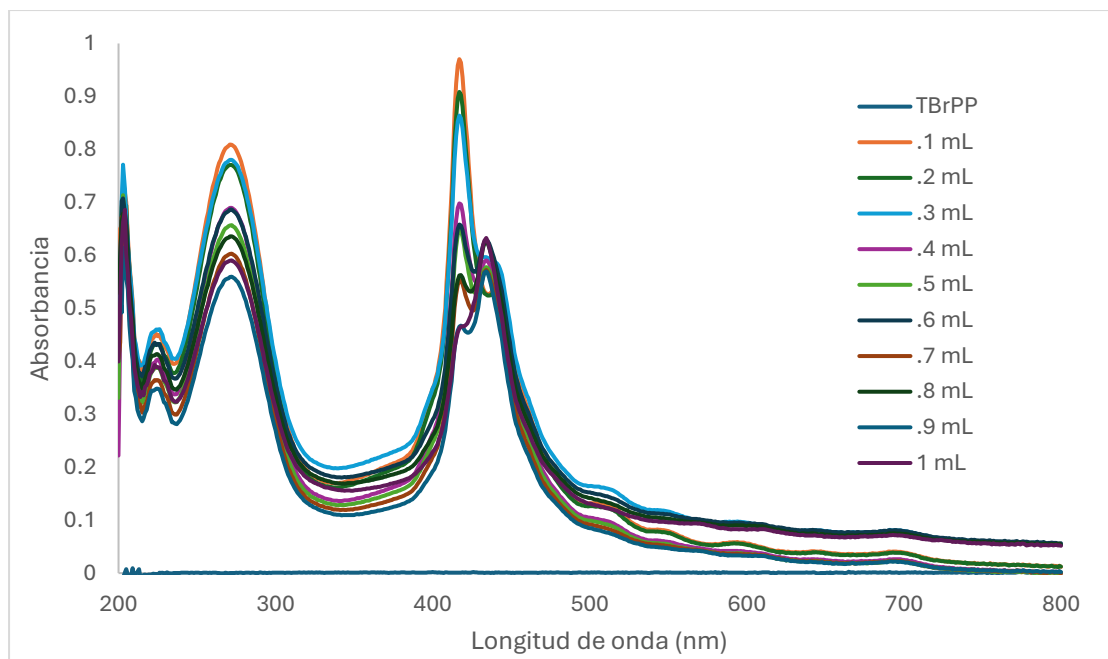
Reproductibilidad



Espectro 1. Análisis de reproductibilidad por analista 1



Espectro 2. Análisis de reproductibilidad por analista 2



Espectro 3. Análisis de reproductibilidad por analista 3

Valoración en agua desionizada de TBrPP(SO₃Na)₄ con acetato de cadmio en UV-Vis

Se realizó la valoración en agua desionizada conservando las mismas concentraciones de los compuestos que en el sistema anterior observando un cambio notable con este nuevo sistema ya que se observa una mejor solubilidad lo que favorece a la formación de la metaloporfirina la cual presenta un cambio notable en los espectros UV-Vis observado desde el primer punto lo que indica que en este sistema la porfirina esta más disponible haciendo que se necesite una menor concentración del ion metálico para observar un cambio detectable por el equipo aumentando así la selectividad de la porfirina sulfonada.

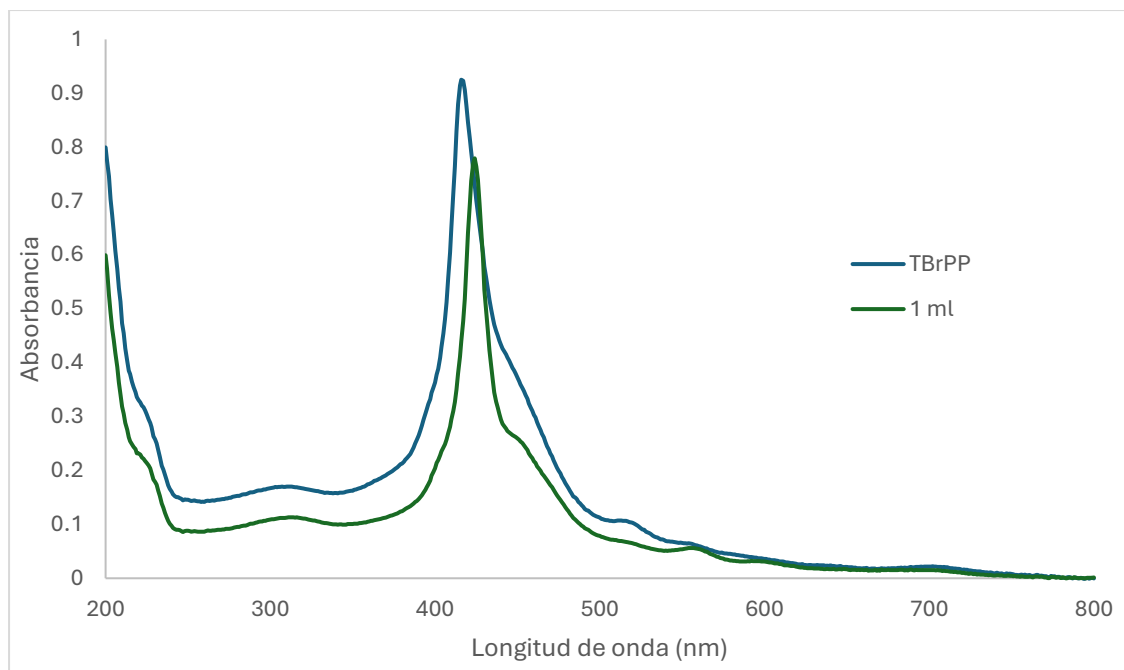


Figura 25 Comparativa entre $TBrPP(SO_3Na)_4$ y adicionada con 1 mL de solución de acetato de cadmio ($1.49 \times 10^{-5} M$)

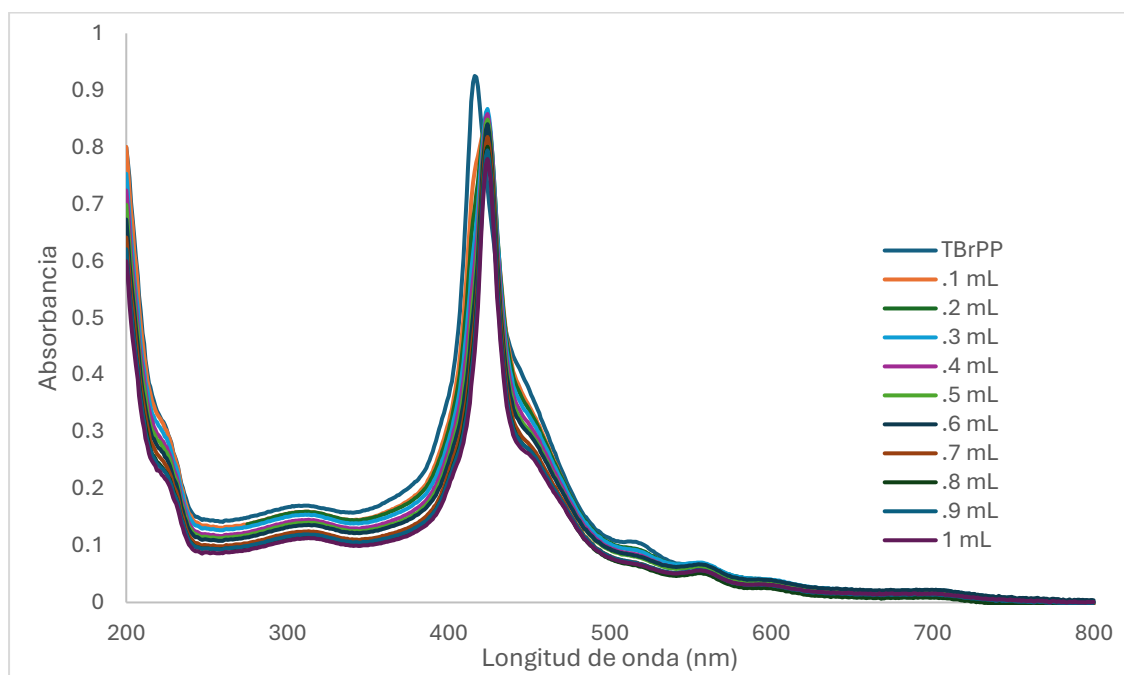


Figura 26 Valoración espectrofotométrica de $TBrPP(SO_3Na)_4$ con solución de acetato de cadmio ($1.49 \times 10^{-5} M$)