

Obtención y caracterización de quitosana mineralizada a partir de residuos de camarón

Obtaining and characterizing mineralized chitosan from shrimp waste

Tania Campos-Rodríguez, Martha Maura De-La-Cruz-Ochoa, Arany del Carmen Borja-Urzola*, María del Carmen Durán-Domínguez-de-Bazúa

UNAM, Facultad de Química, Departamento de Ingeniería Química, Laboratorios de Ingeniería Química Ambiental y de Química Ambiental, Edificio E-3 Alimentos y Química Ambiental, Conjunto E, Circuito de la Investigación Científica s/n, Ciudad Universitaria, 04510 Ciudad de México, México
Correos-e (*e-mails*): crtania506@gmail.com, 2marthadlcruz.ochoa@gmail.com, araborurz@hotmail.com, mcduran@quimica.unam.mx

*Autora a quien debe dirigirse la correspondencia

Recibido: Abril 10, 2021

Aceptado: Mayo 15, 2021

Resumen

La extracción en fase sólida es la técnica más empleada como opción para la extracción líquido-líquido, en muestras acuosas de triazinas permitiendo la retención de analitos específicos con la finalidad de obtener extractos limpios para el análisis cromatográfico. Uno de los materiales alternativos que puede ser empleado como fase sólida es la quitosana, la cual se obtiene de forma ecológica mediante la desacetilación de la quitina a partir de residuos de camarón de la especie *Farfantepenaeus aztecus* y del uso de una mezcla saturada de cloruro de calcio en metanol y agua (sistema $\text{CaCl}_2\text{-MeOH-H}_2\text{O}$), ultrasonido y agitación. La quitosana mineralizada producto de la aplicación del sistema $\text{CaCl}_2\text{-MeOH-H}_2\text{O}$ se usó como adsorbente en la extracción en fase sólida para la preconcentración y cuantificación de herbicidas triazínicos (metribuzina, prometrina y terbutilazina) por cromatografía de gases con detector de ionización de flama. La metodología propuesta en esta investigación incluyó la extracción en fase sólida, a partir de la saturación de la mezcla de plaguicidas con NaCl, la aplicación del tipo de disolvente y volumen de elución, la cantidad de fase adsorbente y la comparación de la quitosana mineralizada con dos cartuchos comerciales. La quitosana mineralizada obtenida de forma ecológica puede ser utilizada como fase sólida en las columnas de EFS, ya que los resultados finales de la extracción e identificación fueron comparables con dos cartuchos comerciales.

Palabras clave: Residuos de camarón, quitosana mineralizada, caracterización, plaguicidas triazínicos

Abstract

Solid phase extraction is the most widely used technique as an option for liquid-liquid extraction in aqueous samples of triazines, which allows the retention of specific analytes in order to obtain clean extracts for chromatographic analysis. One of the alternative materials that can be used as a solid phase is chitosan, which is obtained in an ecological way through the deacetylation of chitin from shrimp residues of the species *Farfantepenaeus aztecus* and the use of a saturated mixture of chloride of calcium in methanol and water ($\text{CaCl}_2\text{-MeOH-H}_2\text{O}$ system ©), ultrasound, and stirring. The mineralized chitosan product of the application of the $\text{CaCl}_2\text{-MeOH-H}_2\text{O}$ system © was used as an adsorbent in the solid phase extraction for the preconcentration and quantification of triazine herbicides (metribuzin, promethrin, and terbutylazine) by gas chromatography with a flame ionization detector. The methodology proposed in this research included solid phase extraction, from the saturation of the pesticide mixture with NaCl, the application of the type of solvent and elution volume, the amount of adsorbent phase and the comparison of mineralized chitosan with two commercial cartridges. The mineralized chitosan obtained in an ecological way can be used as a solid phase in the EFS columns, since the final results of the extraction and identification were comparable with two commercial cartridges.

Keywords: Shrimp residues, mineralized chitosan, characterization, triazine pesticides

INTRODUCCIÓN

La degradación del ambiente es uno de los principales problemas relacionados con la producción de grandes cantidades de residuos orgánicos e inorgánicos (Akdogan et al., 2013). Como parte de la búsqueda de soluciones a esta problemática, en esta investigación se plantea el aprovechamiento de los residuos del camarón, cefalotórax y exoesqueleto, a partir de la extracción ecológica de quitina y su conversión a quitosana mediante el uso de una mezcla saturada de cloruro de calcio en metanol y agua (sistema $\text{CaCl}_2\text{-MeOH-H}_2\text{O}$ ©). Además, se plantea la posibilidad de emplear a la quitosana como fase sólida, para elaborar los denominados "cartuchos de extracción" usados en la preparación de muestras acuosas para determinar y cuantificar sustancias problema mediante la técnica de extracción en fase sólida (EFS o *SPE* por sus siglas en inglés).

La quitosana al ser un biopolímero de cadena lineal que se caracteriza por su alto contenido de nitrógeno, por ser renovable, biocompatible, bioadsorbente, biodegradable, biofuncional y no tóxico (Conislla-Bello et al., 2016; Malafaya et al., 2007) le brinda la capacidad de participar en procesos de adsorción de sustancias como los herbicidas tan usados en la agricultura.

Las triazinas son plaguicidas pertenecientes al grupo de los herbicidas utilizados para el control del crecimiento de malezas o plantas no deseadas, por lo que son aplicados directamente en el suelo (Gutiérrez, 2005; Morales et al., 2014). En general, los herbicidas triazínicos son compuestos efectivos y económicos. Dicha característica ha generado su uso indiscriminado yendo a dar a cuerpos de agua. Por ello, se busca emplear técnicas de preconcentración que permitan su identificación y cuantificación de manera económica y efectiva.

METODOLOGÍA

Elaboración de harina de camarón

Se emplearon residuos de camarón fresco como materia prima para la producción de quitosana mineralizada. Los residuos fueron lavados y secados. Posteriormente, se licuaron con agua destilada, lo que permitió obtener un compuesto parcialmente desproteínizado. Concluida la molienda, se filtró y secó el material. El material seco fue remolido y tamizado a 149 μm de tamaño promedio de partícula para garantizar una mayor área superficial de las partículas para la disolución de uno de sus componentes más valiosos, conservando el material para la separación de otros más (Flores-Ortega, 2008).

Preparación del sistema $\text{MeOH-H}_2\text{O-CaCl}_2$ ©

La preparación del sistema $\text{MeOH-H}_2\text{O-CaCl}_2$ © se realizó de acuerdo con Flores-Ortega et al. (2004). Se pesaron en un matraz 277.5 g de CaCl_2 , 180 mL de agua (en un baño de hielo, debido a que se trata de una reacción exotérmica) y 99 mL de metanol. La mezcla se colocó en un sistema de reflujo. Concluido el tiempo se dejó reposar la mezcla a temperatura ambiente. Finalizado el tiempo de reposo se decantó el disolvente y se guardó en un recipiente de vidrio hermético.

Obtención de quitosana mediante el sistema $\text{MeOH-H}_2\text{O-CaCl}_2$ ©

Se mezclaron la harina de camarón y el sistema $\text{MeOH-H}_2\text{O-CaCl}_2$. La mezcla se agitó, se llevó a un baño ultrasónico y se dejó en reposo a temperatura ambiente, se filtró y el precipitado se lavó con agua destilada hasta obtener un polvo blanquecino.

Caracterización química de la quitosana

Se efectuó la caracterización química de la quitosana mineralizada comparándola con quitosana comercial Sigma-Aldrich y con quitosana obtenida por el método convencional con NaOH (Borja-Urzola et al., 2021). Se empleó la metodología descrita por la AOAC para su análisis bromatológico. La determinación de humedad y cenizas se hizo siguiendo los métodos convencionales (Horwitz, 2005; Nielsen, 2009; Nollet, 2004). La caracterización se complementó con un análisis elemental (contenido total CNHS), además de espectroscopía infrarroja (FTIR), difracción de Rayos X (DRX) y microscopía

electrónica de barrido (SEM) realizadas también para la quitosana comercial Sigma-Aldrich usada como control (Borja-Urzola et al., 2021).

Elaboración de soluciones patrón de plaguicidas

Se elaboraron tres soluciones patrón de metribuzina, prometrina y terbutilazina. Se envasaron en un recipiente ámbar y se almacenaron a una temperatura de -22°C (Borja-Urzola et al., 2021).

Condiciones de la cromatografía de gases

Previo a la cuantificación de los analitos eluidos se obtuvieron las condiciones óptimas de operación del cromatógrafo de gases Agilent 7890 A (Borja-Urzola et al., 2021).

Extracción en fase sólida de plaguicidas triazínicos

Preparación de cartuchos. Se utilizaron columnas para EFS de polipropileno en donde se colocó una cantidad conocida de fase sólida en medio de dos papeles filtro.

Proceso de extracción en fase sólida con quitosana mineralizada como adsorbente

1. Acondicionamiento. Se agregaron 7 mL de n-hexano al cartucho de extracción y se dejó en contacto durante 5 min. Después de este tiempo, se abrió la llave de regulación y con vacío se dejó pasar el disolvente (sin dejar secar). Posteriormente, se agregaron 7 mL de mezcla acetona:metanol (50:50 v/v) y se realizó el mismo procedimiento.

2. Carga de la muestra (Extracción de los plaguicidas). Se conectaron las mangueras a los frascos de vidrio que contenían la mezcla de plaguicidas y del otro extremo se conectó en los cartuchos, se dejó abierto el vacío y se reguló el flujo del líquido en goteo hasta pasar todo el volumen de muestra.

3. Enjuague. Se agregaron en el cartucho 4 mL de n-hexano, de forma rápida y con vacío.

4. Secado. Se secaron los cartuchos en una centrífuga Eppendorf 5810R.

5. Elución. Se agregaron 4 mL de acetona y se dejó en contacto. Después de este tiempo se abrió la llave y el contenido se recolectó en un vial. Posteriormente, se agregaron 2 mL de metanol y se repitió el mismo procedimiento recolectando las fracciones en un mismo vial.

Optimización del proceso de extracción en fase sólida de la metribuzina, prometrina y terbutilazina

Efecto de la saturación de la matriz. Se prepararon tres disoluciones de 50 mL de mezcla de plaguicidas a una concentración de $50\ \mu\text{g/L}$ de agua desionizada. Se emplearon tres variaciones de saturación con NaCl: sin saturar, saturación al 20% y saturación al 40%.

Efecto del disolvente de elución (tipo y volumen). Se realizaron diferencias en la elución y los tiempos de extracción. En cada uno de los cinco cartuchos, se agregaron 2 mL de diferentes disolventes, cada uno por separado: Acetonitrilo (ACN), metanol (MeOH), acetato de etilo (AcET), isopropanol (iPrOH) y acetona (AcTN) dejando en contacto 2 min. Después de este tiempo se abrió la llave y el contenido se recolectó en un vial.

Efecto de la cantidad de adsorbente. Se utilizaron seis columnas para EFS que contenían quitosana mineralizada en diferentes proporciones 100, 200, 300, 400, 500 y 600 mg.

Comparación de la quitosana mineralizada con los cartuchos comerciales C18 y OASIS HLB

Se utilizaron cartuchos comerciales de la marca HLB Oasis® y C₁₈ CHROMABOND®. Los cartuchos elaborados con quitosana mineralizada y los cartuchos comerciales se prepararon para el proceso de extracción.

Resultados y discusión

Caracterización química de la quitosana

La evaluación de las muestras de quitosana incluyó una serie de análisis divididos en dos etapas, en primer lugar se incluyó la caracterización fisicoquímica de las muestras de quitosana y finalmente se

contempló la optimización del proceso de extracción en fase sólida mediante el uso de la quitosana como adsorbente.

Se evaluaron las tres diferentes muestras de quitosana: La muestra control Sigma-Aldrich, la quitosana mineralizada y la quitosana obtenida por método convencional con NaOH concentrada. Las tres muestras se caracterizaron mediante un análisis bromatológico de humedad y cenizas, complementado con un análisis elemental, espectroscopía infrarroja, difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido, como ya se mencionó en la sección de metodología.

El porcentaje de N-acetilación se determinó por medio de los espectros infrarrojos. Se evaluó la capacidad de extracción o porcentaje de recobro de la quitosana mineralizada analizando la influencia de la saturación de la matriz con NaCl, del disolvente de elución (tipo y volumen) y de la cantidad de adsorbente.

Posteriormente, se comparó la capacidad de extracción de la quitosana mineralizada con las fases sólidas presentes en los cartuchos comerciales C₁₈ y OASIS HLB.

De acuerdo con los resultados presentados en la Tabla 1 se puede observar para el caso de la humedad porcentajes menores al 8% para todas las muestras, permitiendo suponer que debido a que el contenido de agua es bajo las muestras pueden ser empleadas como adsorbentes en la EFS y por lo tanto, la retención de los analitos no se vería afectada.

Por otra parte, para el caso de las cenizas (Tabla 1) el resultado está influenciado por la presencia de impurezas de tipo mineral, como el calcio, contenido como sales de CaCO₃ o incluso la presencia de contaminantes metálicos (Hernández et al., 2009). En la Tabla 1 se aprecia que la quitosana mineralizada presenta el mayor porcentaje de cenizas (32.47 ± 1.59%) en comparación con las otras muestras. Esta diferencia se debe a que en el proceso para extraer la quitosana mineralizada con el sistema CaCl₂-MeOH-H₂O, parte del calcio contenido en el disolvente puede quedar como remanente del producto final.

Tabla 1. Caracterización química de diversas muestras de quitosana

	Muestras		
	Quitosana mineralizada	Quitosana (Método convencional)	Quitosana comercial (Sigma Aldrich)
Humedad	2.79 ± 0.08	7.32 ± 0.65	6.43 ± 0.19
Cenizas	32.47 ± 1.59	4.95 ± 0.03	0.89 ± 0.01
Carbono	27.43 ± 0.01	39.38 ± 0.02	39.16 ± 2.67
Hidrogeno	4.05 ± 0.00	6.86 ± 0.00	6.99 ± 0.19
Nitrógeno	5.21 ± 0.00	7.60 ± 0.00	7.22 ± 0.07
Azufre	0.00 ± 0.00	0.01 ± 0.01	0.21 ± 0.06

Por su parte, la quitosana Sigma-Aldrich presentó menor contenido de minerales (0.89 ± 0.01%) en comparación con las demás muestras analizadas. Esta característica hace referencia tanto al grado de pureza como a la aplicación de tratamientos drásticos de ácidos y bases fuertes y, por lo tanto, el contenido de compuestos inorgánicos disminuye.

El porcentaje de nitrógeno presente en la quitosana comercial fue de 7.60 ± 0.00% (Tabla 1). La literatura indica que cuando este valor es mayor a 8.69% se debe a la presencia de proteínas, pero si es menor, se debe a la presencia de materiales inorgánicos (Kaya et al., 2015). La comparación de este valor con el de la quitosana mineralizada (5.21 ± 0.00%) muestra que el contenido de proteínas

disminuyó después del tratamiento con el disolvente y la aplicación de ultrasonido. Por lo tanto, se obtuvo un compuesto completamente desproteínizado y parcialmente desacetilado.

La presencia de minerales remanentes en la quitosana mineralizada se puede ver reflejada en los análisis de espectroscopía infrarroja, difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido (Borja-Urzola et al., 2021). De acuerdo con los resultados de espectroscopía infrarroja (Figura 1) presentados a continuación, se puede observar una banda característica con definición a 870 cm^{-1} indicando la presencia de carbonato de calcio para el caso de la quitosana mineralizada. En general, para las tres muestras evaluadas (Figuras 1 a 3, modificadas de Borja-Urzola et al., 2020) se pueden observar las bandas de los grupos funcionales característicos de la molécula de quitosana a 1650 cm^{-1} correspondiente al grupo amino, las bandas de los grupos $-\text{OH}$ a 3434 cm^{-1} y $-\text{N-H}$ a 3269 cm^{-1} , las bandas de grupo $-\text{C-H}$ a 2898 cm^{-1} , el grupo piranósico en 1070 cm^{-1} , y el grupo $-\text{C-O-C}$ a 1014 cm^{-1} .

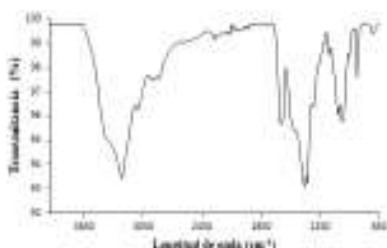


Figura 1. Espectro de FTIR de quitosana mineralizada (QM) (Borja-Urzola et al, 2020)

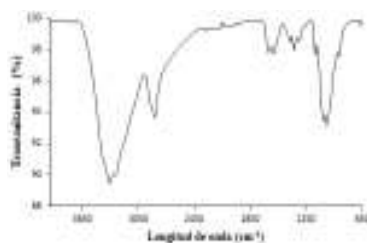


Figura 2. Espectro FTIR de quitosana obtenida por método convencional (QNaOH) (Borja-Urzola et al, 2020)

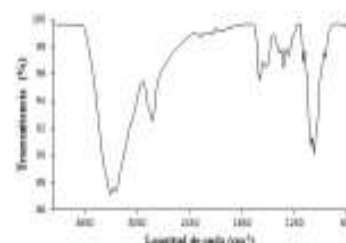


Figura 3. Espectro FTIR de quitosana comercial Sigma Aldrich (QS) (Borja-Urzola et al, 2020)

Una vez obtenidos los resultados de la espectroscopía infrarroja se pudo determinar mediante las Ecuaciones 2 y 3 el porcentaje de N-acetilación y N-desacetilación de las muestras de quitosana (Tabla 2). Las muestras presentaron porcentajes máximos y mínimos de N-desacetilación de 80.61% para la quitosana Sigma Aldrich y 80.22% para la quitosana mineralizada. De acuerdo con los resultados obtenidos, se logró extraer quitosana (mineralizada y obtenida por método convencional) con un porcentaje de N-desacetilación superior al 40%. Además, las quitosanas extraídas presentaron porcentajes de N-desacetilación y N-acetilación similares a la muestra control Sigma Aldrich (El-Knidri et al., 2018; Escobar y Vergara, 2013; Hernández et al., 2009). Es importante señalar que el porcentaje de acetilación calculado por FTIR depende de las bandas de adsorción seleccionadas como la banda analítica y de referencia, por lo que este valor puede variar si se emplea otro método:

$$\frac{A_M}{A_R} = (0.3822 + 0.03133) * N - \text{acetilación} (\%) \quad r = 0.99 \quad (1)$$

$$N - \text{acetilación} (\%) = 31.92 \left(\frac{A_M}{A_R} \right) - 12.20 \quad (2)$$

$$N - \text{desacetilación} (\%) = 100 - N - \text{acetilación} (\%) \quad (3)$$

donde A_M es la intensidad de la banda característica o de prueba y A_R es la intensidad de la banda de referencia.

Tabla 2. Determinación del grado de N-acetilación y N-desacetilación de las muestras de quitosana evaluadas

Muestras	Grado de N-acetilación (%)	Grado de N-desacetilación (%)
Quitosana mineralizada	19.78	80.22
Quitosana método convencional	19.55	80.45
Quitosana (Sigma Aldrich)	19.39	80.61

La comparación de los patrones de difracción de rayos X (Borja-Urzola et al., 2021) de la quitosana Sigma-Aldrich con la quitosana mineralizada, muestran picos característicos en $2\theta=20^\circ$ de mayor intensidad que el $2\theta=10^\circ$, ambos son congruentes con los reportados para la quitosana en otras investigaciones (Yen et al., 2009). La intensidad de los picos de la quitosana mineralizada muestra la cristalinidad del biopolímero obtenido (Escobar y Vergara, 2013). Los picos en $2\theta=30^\circ$ hasta 50° corresponden a la presencia de minerales provenientes de la aplicación del sistema $\text{MeOH-H}_2\text{O-CaCl}_2$. La quitosana Sigma-Aldrich presentó un patrón de difracción similar a la quitosana obtenida por el método convencional (QNaOH). Esto se atribuye al incremento en el porcentaje de desacetilación de la QNaOH, además de poseer los picos característicos en $2\theta=10^\circ$ y en $2\theta=20^\circ$. El método convencional permitió obtener quitosana con un mayor grado de pureza debido a la eliminación de proteínas y minerales con los procesos de desproteinización y desmineralización, respectivamente (Figura 4).

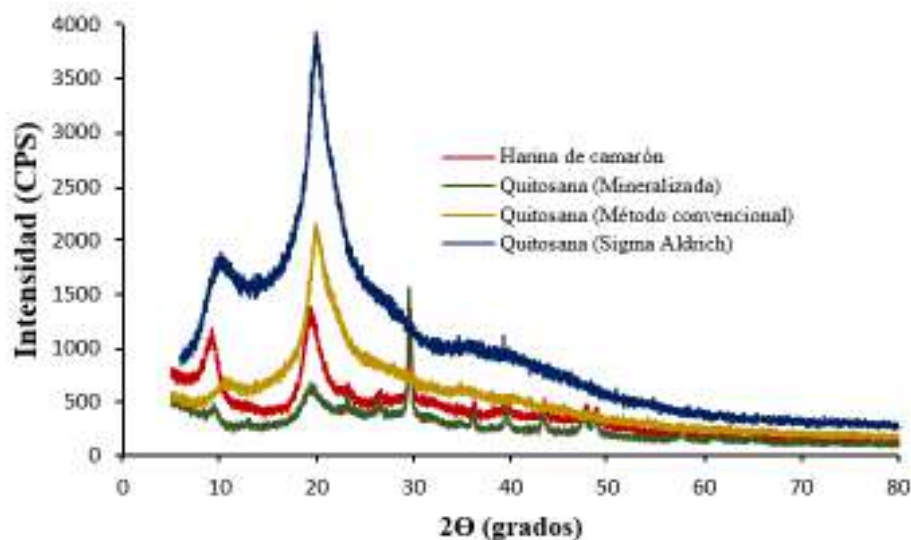


Figura 4. Diffractogramas de harina de camarón, de la quitosana obtenida por método convencional (QNaOH), quitosana mineralizada (QM) y quitosana Sigma-Aldrich (QS)

Las micrográficas electrónicas de barrido de los tres tipos de quitosana evaluadas a magnitudes de $100\times$ y $5000\times$ se presentan en la Figura 5. Las Figuras a y b, corresponden a las micrográficas de la quitosana mineralizada. A una magnitud de $100\times$, la Figura 5a mostró formas de tamaño y distribución irregular con superficies ligeramente lisas. La Figura 5b presentó una superficie rugosa y globular con incrustaciones o aglomerados de partículas amorfas. De igual manera, se observaron poros irregulares en toda la superficie asociadas al carbonato de calcio (CaCO_3) residual obtenido al emplear el sistema $\text{MeOH-H}_2\text{O-CaCl}_2$. La quitosana elaborada por el método convencional presentó, partículas de tamaño y forma irregular con una superficie en su mayoría lisa o semicristalina. La quitosana de la Figura 5d tuvo una estructura rugosa, agrietada y microfibrilar con partículas porosas de diferentes tamaños. Para las Figuras correspondientes a la quitosana Sigma Aldrich, se observó una estructura heterogénea con aglomeración de partículas irregulares. También mostró una superficie microfibrilar, áspera y semi uniforme con copos amorfos incrustados de manera aleatoria en toda la superficie estudiada.

Los análisis elementales de espectroscopía de energía dispersa (Borja-Urzola et al., 2020) de las muestras de quitosana analizadas obtenidas de los espectros de rayos X producidos por el barrido de electrones en lugares puntuales de las micrográficas. Para el caso de la quitosana obtenida por método convencional (Figura 6c, d) y la quitosana Sigma-Aldrich (Figura 6e, f) no se encontraron trazas de minerales, lo que le permite generar una estructura más lisa e impermeable. Para ambos casos se puede asegurar un adecuado proceso de desmineralización. En ellos, se grafica el número (conteo) de

rayos X recibidos y procesados por el detector en función de la energía de los niveles atómicos de los elementos detectados.

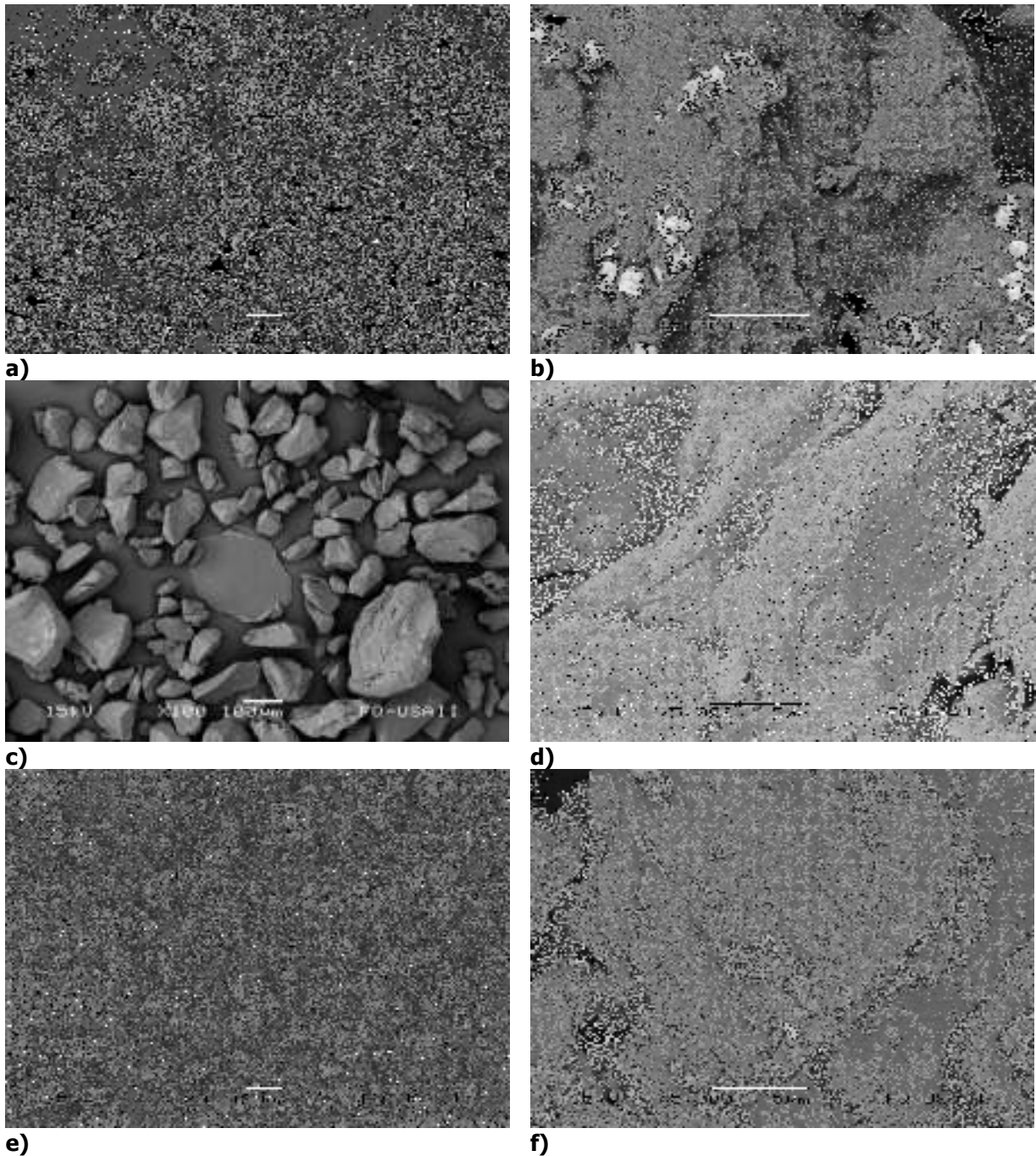


Figura 5. Microscopía electrónica de barrido (SEM, en inglés): a), b) Quitosana mineralizada a 100x y 5000x, respectivamente; c), d) Quitosana obtenida por método convencional a 100x y 5000x, respectivamente; e), f) Quitosana Sigma Aldrich convencional a 100x y 5000x, respectivamente

De acuerdo con lo expuesto en la Figura 5 y lo observado en la Figura 6 se puede confirmar para la quitosana mineralizada (Figura 6a, b) la presencia de calcio en su forma de ion Ca^{2+} . Por otro lado, la

identificación de carbono y oxígeno en la estructura podría favorecer la formación del anión CO_3^{2-} y a su vez, generar carbonato de calcio (CaCO_3).

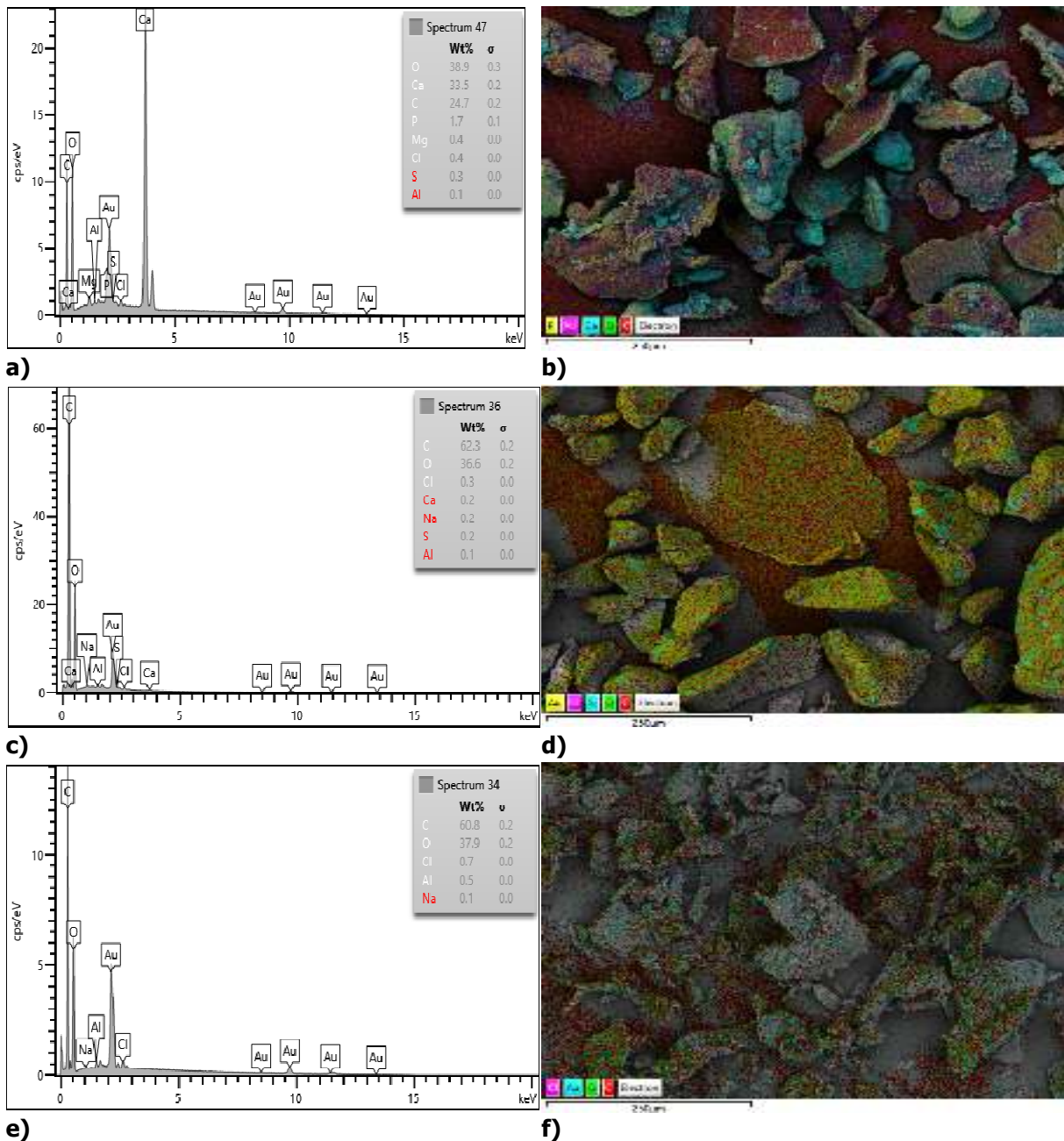


Figura 6. Espectroscopía de energía dispersa (*EDS*, en inglés). a), b) Espectros de quitosana mineralizada; c), d) Quitosana obtenida por método convencional; e), f) Quitosana Sigma Aldrich

La mineralización o formación de carbonato de calcio en la estructura puede atribuirse a la nucleación cinética y termodinámica generada a partir de la interacción entre la quitosana producida y el alto contenido de calcio en el disolvente (Rojas, 2008). La estructura rugosa y porosa de la quitosana mineralizada podría considerarse favorable para el uso de la quitosana como adsorbente en la

extracción en fase sólida, pues, confiere permeabilidad a la estructura y permite un mejor flujo de la muestra a través del cartucho.

Optimización del proceso de extracción en fase sólida de la metribuzina, prometrina y terbutilazina

Efecto de la saturación de la matriz

Se calculó el porcentaje de recuperación de los plaguicidas (Ecuación 4) como indicador de la eficiencia de proceso de extracción. Al saturar la muestra con NaCl (Figura 7), se incrementó la capacidad de adsorción de los analitos en el adsorbente de quitosana mineralizada.

$$\% \text{ de recuperación (\%R)} = \frac{\text{Área obtenida}}{\text{Área esperada}} * 100 \quad (4)$$

Para los tres plaguicidas analizados se obtuvo la misma tendencia. Cuando la matriz no se saturó con NaCl los porcentajes de recuperación fueron menores al 0.5%, indicando que los plaguicidas no formaron interacciones químicas con el adsorbente. Esto se debe a que los sitios activos de la quitosana (-NH₂ y -OH) formaron enlaces de hidrógeno con el agua impidiendo la retención de los analitos en el adsorbente contenido en la columna de extracción.

La influencia de la saturación mostró que al agregar 20 y 40% de NaCl se incrementa de forma significativa el porcentaje de recuperación de la metribuzina, terbutilazina y prometrina. Esto se debe a que las moléculas de agua solvatan a los iones de la sal y, por lo tanto, se reduce la capacidad del agua de formar puentes de hidrógeno con otros grupos OH; lo que se manifiesta en el aumento de la transferencia de los analitos de la matriz al adsorbente (Kharbouche et al., 2019).

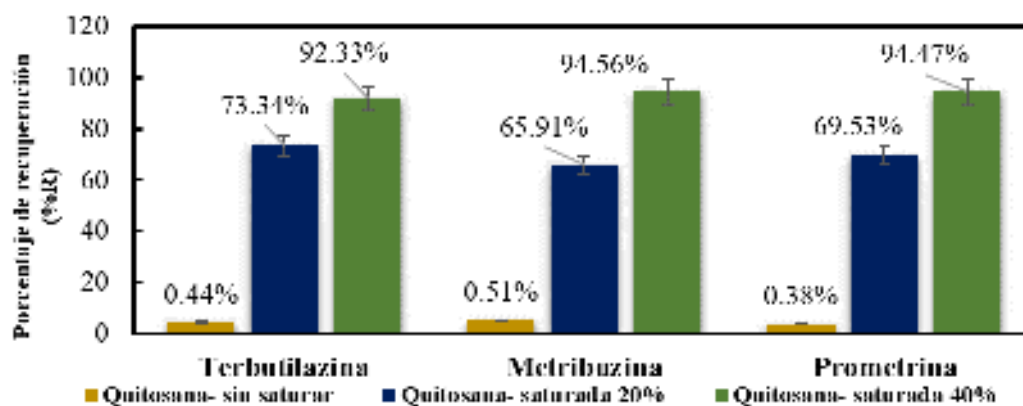
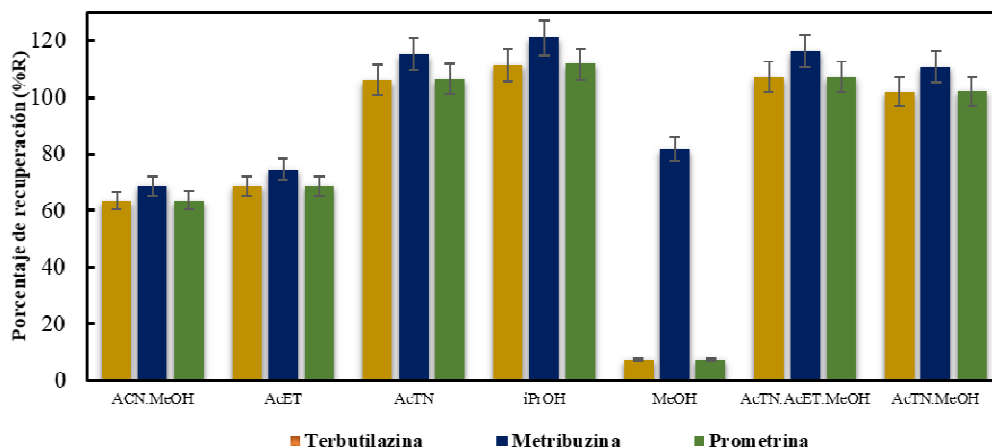


Figura 7. Efecto de la saturación del agua de las mezclas de plaguicidas con NaCl

Efecto del disolvente de elución (tipo y volumen)

Estos disolventes fueron evaluados de forma separada (Figura 8) y los resultados mostraron que los disolventes con mayor porcentaje de recuperación para los tres plaguicidas fueron el isopropanol, la acetona y el acetonitrilo. Por otro lado, el metanol presentó mejores porcentajes de recuperación para la metribuzina, mientras que para la prometrina y terbutilazina el porcentaje de recuperación fue del 10%. Para el caso de la metribuzina, la interacción quitosana-plaguicida fue a través de enlaces de hidrógeno entre el grupo amino libre y carboxilo presente en la estructura de la metribuzina y los grupos hidroxilos y aminos de la quitosana. Por esta razón, debido a la naturaleza química del metanol, que es un disolvente altamente polar, este fue capaz de romper la interacción adsorbente-analito, al formar puentes de hidrógeno con la metribuzina.



*ACN: Acetonitrilo, MeOH: Metanol, AcET: Acetato de etilo, iPrOH: isopropanol y AcTN: acetona

Figura 8. Efecto del tipo de disolvente en la elución de los analitos

Las interacciones que predominaron en el caso de la prometrina y terbutilazina fueron interacciones polares débiles como las interacciones hidrofílicas o dipolo-dipolo y debido a esto, estos analitos no lograron ser eluidos con el metanol, pero se eluyeron con disolventes de mediana polaridad como el isopropanol o con los disolventes apróticos como la acetona, acetato de etilo y acetonitrilo que fueron incapaces de interactuar a través de la formación de puentes de hidrógeno. Por esto, se seleccionó una mezcla de acetona:metanol en proporciones 80:20 para la elución de los compuestos una vez retenidos. El volumen de elución (Figura 9) del disolvente seleccionado (acetona:metanol, 80:20, v/v) se estudió entre un rango de 2 a 10 mL. Los resultados obtenidos mostraron que el volumen de 6 mL de la mezcla acetona:metanol permitió la elución completa de los plaguicidas del adsorbente. Es importante mencionar que, a partir de este volumen, la respuesta de los compuestos fue nula lo que significa que las triazinas, se eluyeron en su totalidad.

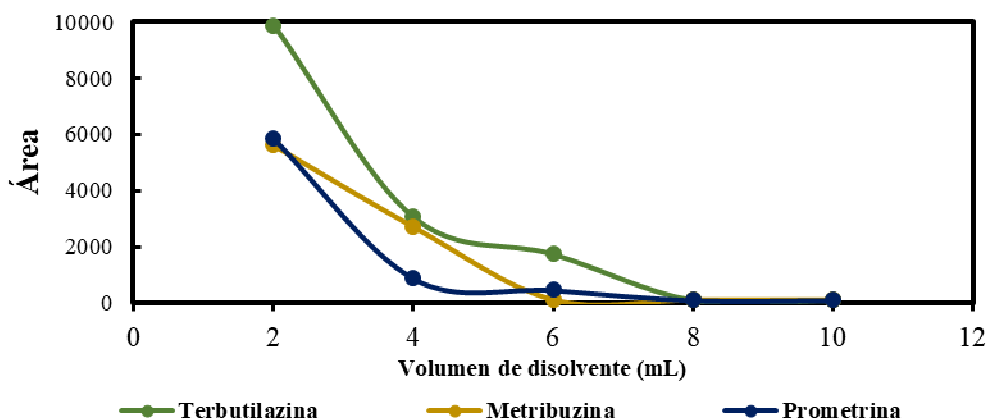


Figura 9. Efecto del volumen de disolvente

Efecto de la cantidad de adsorbente

Debido a que la cantidad de adsorbente es un parámetro de gran importancia para lograr buenos porcentajes de recuperación en la EFS, se evaluó la cantidad óptima de adsorbente en los cartuchos. Estos fueron empacados con 100, 200, 300, 400, 500 y 600 mg de la quitosana mineralizada en los cuales, se hizo pasar una solución de 50 μg (Figura 10). El efecto de la cantidad de quitosana mineralizada (Figura 10) como adsorbente empacado en cartuchos de EFS mostró que al incrementar

la cantidad de adsorbente se incrementó el porcentaje de recuperación para los tres plaguicidas. Lo anterior se debió a que la capacidad de adsorción se incrementó a medida que aumentaba la cantidad de adsorbente. De esta manera, se obtuvo una mayor disponibilidad de sitios activos en la fase sólida para que se produjera la retención de los compuestos.

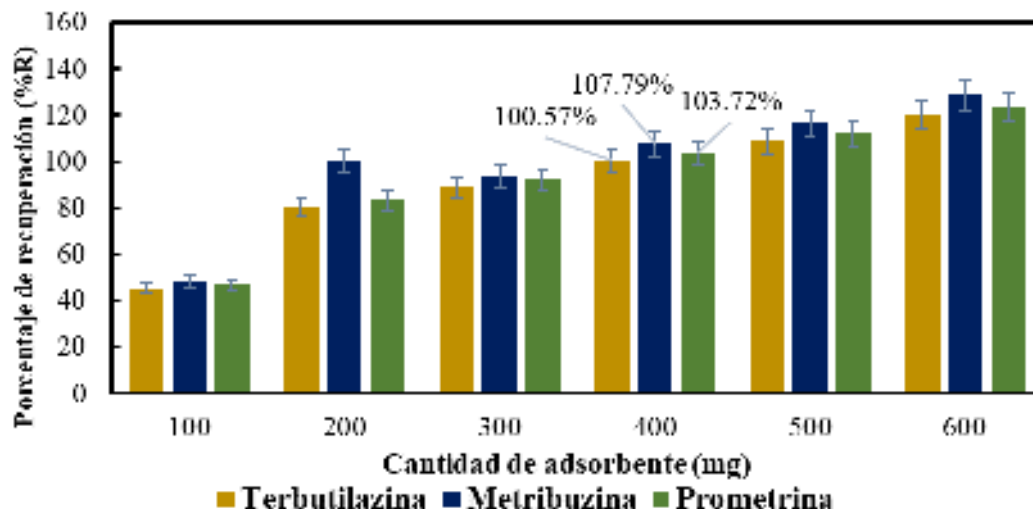


Figura 10. Porcentaje de recuperación debida a la variación en la cantidad de adsorbente

A partir de los cartuchos de 400 mg los porcentajes de recuperación resultaron mayores que el 100% (por cuestiones analíticas y de cálculos). Debido a los altos porcentajes de recuperación, se decidió trabajar con cartuchos de 500 mg ya que con esta cantidad es necesario emplear los 6 mL de la mezcla acetona:metanol para eluir a los analitos en su totalidad y es la cantidad de adsorbente promedio que los cartuchos comerciales emplean para extracción en fase sólida

Comparación de la adsorbente quitosana mineralizada con cartuchos comerciales C₁₈ y OASIS HLB

Algunas de las características de los cartuchos para EFS de la marca HLB Oasis ® fueron las siguientes: "El adsorbente es un polímero muy hidrofílico, humectable con agua, posee equilibrio hidrofílico-lipofílico único, mantiene capacidad de retención elevada incluso si se seca después del acondicionamiento. Este adsorbente de fase reversa es ideal para analitos neutros o básicos" (como es el plaguicida prometrina) "y ácidos" (como la metribuzina) (Waters, 2020).

El cartucho C₁₈ CHROMABOND ® (f= flujo rápido) posee las siguientes características: "Es de material elaborado con sílice ligado a octadecilo, con contenido de carbono del 14%. Proporciona interacciones hidrofóbicas y no polares con una amplia variedad de compuestos orgánicos. Es útil para la limpieza de muestras con grandes variaciones estructurales" (diferencias de polaridad) (Waters, 2020).

Las características mencionadas muestran que los cartuchos comerciales HLB Oasis® y C18 CHROMABOND® son útiles para la EFS de la metribuzina, prometrina y terbutilazina. Con lo anterior se logró hacer la comparación con los cartuchos elaborados a base de quitosana mineralizada.

El porcentaje de retención es del 100% para los tres tipos diferentes de adsorbentes (Figura 11.0). Esto demuestra que la quitosana mineralizada obtenida de forma ecológica puede ser utilizada como fase sólida en las columnas de EFS, y que los resultados finales de la extracción e identificación son comparables con los cartuchos comerciales.

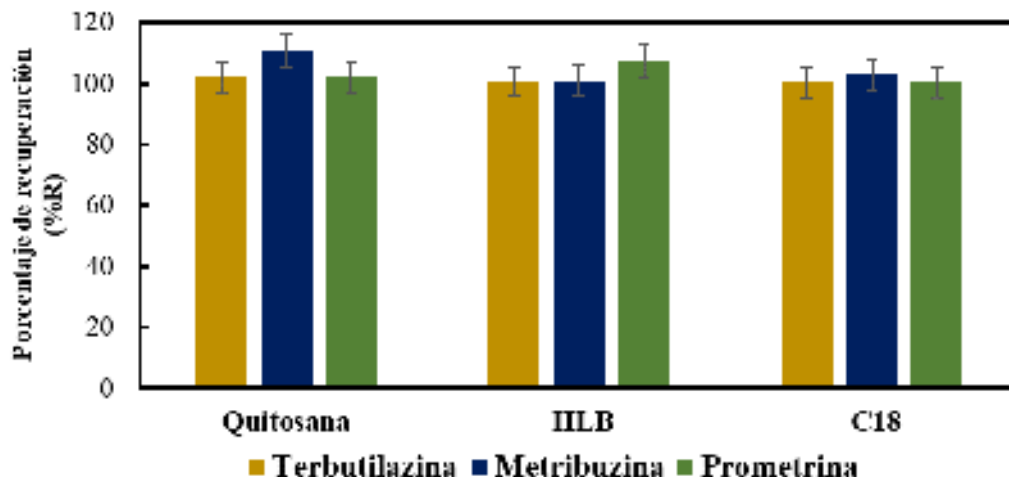


Figura 11. Comparación de la SPE con quitosana obtenida con el sistema MeOH-H₂O-CaCl₂ y cartuchos comerciales (HLB y C₁₈)

CONCLUSIONES

Fue posible la obtención de quitosana mineralizada a partir de los residuos de camarón café (*Farfantepenaeus aztecus*) al utilizar el sistema CaCl₂-MeOH-H₂O, ultrasonido y agitación.

En comparación con las propiedades químicas y físicas de la quitosana Sigma-Aldrich usada como control y la quitosana obtenida con el método químico convencional, la quitosana mineralizada presentó propiedades diferentes. Por ejemplo, contiene minerales, carbonato de calcio y una superficie porosa. Por tanto, el disolvente patentado por la UNAM (MAC-141©) como acrónimo de la mezcla molar 1:4:1 de MeOH-H₂O-CaCl₂, además de ser utilizado en la obtención de quitina, también puede ser utilizado junto con la agitación y el ultrasonido para inducir la reacción de desacetilación y obtener quitosana con un porcentaje de desacetilación superior al 40% (Borja-Urzola *et al.*, 2020, 2021)

La quitosana mineralizada, debido a su permeabilidad, fue aplicada de manera satisfactoria como adsorbente en la extracción en fase sólida para aislar, preconcentrar y cuantificar metribuzina, terbutilazina y prometrina desde el agua. Debido a la alta polaridad del agua y a la polaridad de la quitosana, la aplicación se logró gracias a la saturación de las muestras con NaCl. Obteniéndose mejores porcentajes de recuperación al saturar la muestra al 40%.

La quitosana mineralizada tiene potencial para ser utilizada como adsorbente de bajo costo en procesos de preparación de muestras previos al análisis cromatográfico.

GLOSARIO

AcET	Acetato de etilo
ACN	Acetonitrilo
AcTN	Acetona
AOAC	Asociación de Químicos Analíticos Estadounidenses por sus siglas en inglés, <i>Association of Official Analytical Chemists</i>
C ₁₈	Fase adsorbente de octadecilo ligado a sílice
C N H S	Carbono, Nitrógeno, Hidrógeno y Azufre
DRX	Difracción de Rayos X

<i>EDS</i>	Espectroscopía de energía dispersa o dispersión de energía de rayos X por sus siglas en inglés, <i>energy dispersive spectroscopy</i>
EFS	Extracción en fase sólida (<i>SPE</i> por sus siglas en inglés: <i>solid phase extraction</i>)
<i>FTIR</i>	Espectroscopía infrarroja por sus siglas en inglés, <i>Fourier-transform infrared spectroscopy</i>
iPOH	Isopropanol
MeOH	Metanol
<i>OASIS HLB</i>	Fase adsorbente de polidivinilbenceno-N-vinilpirrolidona
QM	Quitosana mineralizada
QNaOH	Quitosana obtenida por método convencional
QS	Quitosana Sigma Aldrich
<i>SEM</i>	Microscopía electrónica de barrido por sus siglas en inglés, <i>scanning electron microscopy</i>
SISTEMA MeOH-H ₂ O-CaCl ₂ ©	Disolvente elaborado con <u>M</u> etanol, <u>A</u> gua y <u>C</u> loruro de calcio en proporciones molares 1:4:1, respectivamente, conocido como MAC-141© (Flores-Ortega et al., 2004)

RECONOCIMIENTOS

Las autoras agradecen el apoyo colegiado de la Dra. Marisela Bernal-González y del M. en C. Rolando Salvador García-Gómez a lo largo de esta investigación. Asimismo, la tercera autora agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología de México por la beca de posgrado otorgada.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Akdogan, A., Divrikli, U., Elci, L. 2013. Determination of triazine herbicides and metabolites by solid phase extraction with HPLC analysis. *Analytical Letters*. 46(15): 2464-2477.
- Borja-Urzola, A.d.C., García-Gómez, R.S., Bernal-González, M., Durán-Domínguez-de-Bazúa, M.d.C. 2021. Chitosan-calcite from shrimp residues: A low-cost adsorbent for three triazines removal from aqueous media. *Materials Today Communications*. Available online 14 February 2021, 102131. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102131>
- Borja-Urzola, A.d.C., García-Gómez, R.S., Flores-Ortega, R.A., Durán-Domínguez-de-Bazúa, M.d.C. 2020. Chitosan from shrimp residues with a saturated solution of calcium chloride in methanol and water. *Carbohydrate Research*. 497 108116. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2020.108116>.
- Conislla-Bello, J., Jacinto, C., Maza, I., Jahuira, M., Pando, A., Mayta, H., Valderrama, A. 2016. Desarrollo de micropartículas de "quitosano" cuaternizado y entrecruzado para la adsorción de ácido desoxirribonucleico (ADN). *Revista Social Química de Perú*. 82(4): 467-479.
- El-Knidri, H. Belaabed, R., Addaou, A., Laajeb, A., Lahsini, A. 2018. Extraction, chemical modification and characterization of chitin and chitosan. *International Journal of Biological Macromolecules*. 120(1): 1181-1189.
- Escobar, P., Vergara, A. 2013. Determining the relation between the proportion of the amino group and the degree of deacetylation of chitosan. *Revista de Ciencias*. 18(1): 73-88.
- Flores-Ortega, R. 2008. Obtención y caracterización de esponja de quitina a partir de cefalotórax de camarón. Tesis de doctorado en Ciencias. UNAM, Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas. Ciudad de México. México.
- Flores-Ortega, R.A., Barrera-Rodríguez, S., Durán-Domínguez-de-Bazúa, M.d.C. 2004. Extracción ecológica de quitina y subproductos. Patente Núm. 264482. Otorgada el 12 de febrero de 2009. Solicitud de Registro: Octubre 1, 2004. UNAM, Facultad de Química. Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial. PA/a/2004/009517. Ciudad de México, México.
- Gutiérrez, M. 2005. Urgencias toxicológicas. Capítulo 1, Triazinas. CIATOX. (En línea) Disponible en: <http://www.encolombia.com/medicina/Urgenciastoxicologicas/Triazinas.htm>
- Hernández, H., Águila, E., Flores, O., Agustín, E., Viveros, E., Ramos, E. 2009. Obtención y caracterización de 'quitosano' a partir de exoesqueletos de camarón. *Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales*. 22(3): 57-60.
- Horwitz, W. 2005. *Official Methods of Analysis of AOAC International*. 18th edition. Maryland: AOAC International (En línea) Disponible en: https://www.waters.com/waters/es_ES/Waters-Oasis-Sample-Extraction-SPE
- Kaya, M., Baran, T., Asan-Ozusaglam, Y., Tozak, O., Abbas-Mol, A., Montes, A. 2015. Extraction and characterization of chitin and chitosan with antimicrobial and antioxidant activities from cosmopolitan Orthoptera species (Insecta). *Biotechnology and Bioprocess Engineering*. 20(1): 168-179.
- Kharbouche, L., Gil-García, M.D., Lozano, A., Hamaizi, H., Galera, M.M. 2019. Solid phase extraction of pesticides from environmental waters using an MSU-1 mesoporous material and determination by UPLC-MS/MS. *Talanta*. 199(1): 612-619.
- Malafaya, P., Silva, G., Reis, R.L. 2007. Natural-origin polymers as carriers and scaffolds for biomolecules and cell delivery in tissue engineering applications. *Advanced Drug Delivery Reviews*. 59(1): 207-233.
- Morales, Y., Miranda, L., Bernardo, M. 2014. Neurotoxicidad de los plaguicidas como agentes disruptores endocrinos: Una revisión. *Revista del Instituto Nacional de Higiene Rafael Rangé*. 45(2): 5-12.

-
- Nielsen, S. 2009. Fat Analysis. En: Food Analysis. Ed. Springer Science. Pp. 117-133. New York, Estados Unidos.
- Nollet, L. 2004. Determination of moisture and ash contents of foods. Ed. Handbook of food analysis. Pp. 55-83. New York, Estados Unidos.
- Rojas, J. 2008. Estudio de la mineralización de carbonato de calcio usando como matriz 'quitosano' y mezclas de 'quitosano' con polímeros sintéticos hidrosolubles. Tesis de Licenciatura en Químico. Universidad de Chile, Departamento de Química Orgánica y Físicoquímica. Santiago. Chile.
- Waters. 2020. Productos Oasis para extracción de muestras. (En línea). Disponible en:
<http://www.waters.com/waters/nav.htm?locale=103&cid=513209>
- Yen, M-T., Yang, J.-H., Mau, J.-L. 2009. Physicochemical characterization of chitin and chitosan from crab shells. Carbohydrate Polymers. 75(1): 15-21.

Entre salones y ferrocarriles: Un acercamiento al piano del México porfiriano como instrumento educativo y objeto de importación

Family rooms and railways: An approach at piano's use in Mexican 'porfiriato'⁴, as an educational tool and as an import item

Bernardo Jiménez-Casillas*

Universidad Nacional Autónoma de México, UNAM, Facultad de Música, Programa de Doctorado en Música (Musicología). Correo-e (*e-mail*): bechstein7_7@hotmail.com

*Autor a quien debe dirigirse la correspondencia

Recibido: Abril 10, 2021

Aceptado: Mayo 15, 2021

Resumen

El piano, en su andar entre las familias mexicanas acaudaladas de finales del siglo XIX y principios del XX, ha dejado tras de sí una serie de significados que trascienden la esfera puramente musical. Eslabón entre diversas actividades sociales y culturales de la época, con el paso del tiempo este instrumento cedió su condición sonora para convertirse en documento indispensable, en fuente insustituible de todo estudio sobre la vida cotidiana de las clases acomodadas mexicanas de aquella época. Dos de estos significados se abordarán en el presente artículo: La de ser un instrumento idóneo en la educación de toda señorita de alcurnia y la de ser un bien cultural cuya importación de los Estados Unidos se vio ampliamente favorecida por los sistemas ferroviarios inaugurados por el régimen porfirista. Las fuentes primarias que se han utilizado para abordar ambas significaciones provienen de la literatura costumbrista mexicana, de diversos documentos de carácter económico emitidos por instituciones de México y su vecino país del norte y de una selecta compilación de anuncios de pianos estadounidenses que entonces circularon por territorio mexicano. Cabe señalar que, a diferencia de su estudio como instrumento educativo, la musicología mexicana no solamente apenas se ha interesado por el examen del piano en cuanto objeto comercial, sino que el análisis pertinente siempre ha sido en relación con el mercado trasatlántico. Debido a ello, la investigación realizada en este artículo sobre las importaciones de pianos desde los Estados Unidos podría considerarse pionera en la materia.

Palabras clave: Piano, porfiriato, educación femenina, comercio de pianos, Estados Unidos

Abstract

The piano, in its route through wealthy Mexican families from late 19th Century to the early 20th, has left a trail of important historic indicators which transcend the purely musical. It turned into a link between multiple social and cultural activities. Meanwhile, this instrument transcended its sound properties to become an essential document, an irreplaceable source for studying the daily lives of wealthy Mexican families of the time. The present article will expand two of the many qualities: The piano as an ideal tool for every young high-class miss' education; and the piano as an economic resource being transported from the United States to Mexico, via the railway system in the porfiriato (1876-1911). The primary sources that were used in supporting said piano traits come from Mexican literary costumbrismo, multiple documents gathering trade and price information between the United States and Mexico, and a special compilation of printed American piano advertisements which was spread throughout the Mexican territory. It is also important to recognize the fact that Mexican musicology has not given enough attention to piano as a source of commercial trade, while it has been busy analyzing transatlantic sales almost exclusively. This is why the research in this article about U.S. piano importation may be considered the first approach.

Keywords: Piano, 'porfiriato', women's education, piano trade, United States

4 Porfiriato. The **Porfiriato** is a term given to the period when General Porfirio Díaz ruled Mexico as president in the late 19th and early 20th centuries, coined by Mexican historian Daniel Cosío Villegas/ El Porfiriato es el nombre dado al lapso en que el general Porfirio Díaz gobernó a México como Presidente desde fines del siglo XIX y principios del siglo XX (Daniel Cosío Villegas)