

ESTUDIO ESPECTROFOTOMÉTRICO DE NONILFENOL EN PRODUCTOS DE LIMPIEZA

Morales González María del Carmen (1), Mendoza Olivares Diana (2), Amézquita López Fernando de Jesús

1 [Licenciatura en Química, Universidad de Guanajuato] | [melajunio@hotmail.com]

2 [Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato] | [dianam@ugto.mx]

3 [Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato] | [mezquita@ugto.mx]

Resumen

Se realizó el estudio Espectrofotométrico UV-VIS e Infrarrojo por Transformada de Fourier, de 39 muestras de distintas categorías de limpiadores y detergentes para detectar la presencia de nonilfenol etoxilado el cual es considerado un producto de alta toxicidad, por su capacidad de presentar actividad estrogénica, pudiendo causar alteraciones irreversibles al sistema endócrino. No se encontró ninguna regulación en las Normas Oficiales Mexicanas en su uso o comercialización dentro del país. Se prepararon materiales de referencia con nonilfenol y nonilfenol etoxilado; así como diluciones de cada una de las muestras adquiridas previamente. Se encontró el nonilfenol etoxilado en 7 muestras de las analizadas, observándose las siguientes señales en Espectrofotometría UV-VIS (199, 223 y 275) nm y (2868, 1511, 1456, 1248) cm^{-1} para espectrofotometría Infrarroja por Transformada de Fourier; se pretende informar a la población la existencia de éste en los distintos productos que se usan con reiterada cotidianidad, sin tomar en cuenta que contaminan aguas residuales, que posteriormente van a ríos, lagos, mares y océanos, al ser no biodegradables son acumulables afectando la flora y la fauna en la cadena alimenticia.

Abstract

The UV-VIS and Fourier Transform Infrared Spectrophotometric study of 39 samples from different categories of cleaners and detergents was carried out to detect the presence of ethoxylated nonylphenol, which is considered a product of high toxicity, due to its ability to present estrogenic activity, causing irreversible alterations to the endocrine system. No regulation was found in the Official Mexican Standards in its use or commercialization within the country. Reference materials were prepared with ethoxylated nonylphenol and nonylphenol; as well as dilutions of each of the samples previously acquired. The ethoxylated nonylphenol was found in 7 samples of the analyzed samples, with the following signals being observed in UV-VIS Spectrophotometry (199, 223 and 275) nm and (2868, 1511, 1456, 1248) cm^{-1} for Fourier Transform Infrared Spectrophotometry; is intended to inform the population of the existence of this in the different products that are used with repeated daily life, without taking into account that they contaminate wastewater, which later go to rivers, lakes, seas and oceans, being non-biodegradable are cumulative affecting the flora and fauna in the food chain.

Palabras Clave

Nonilfenol; nonilfenol etoxilado; tensoactivos no iónicos; disruptores endócrinos.

INTRODUCCIÓN

Los agentes tensoactivos son compuestos químicos que al disolverse en agua o en otro disolvente, se orientan a la interfase entre el líquido y una fase sólida, líquida o gaseosa, modificando las propiedades de la interfase. Las modificaciones pueden estar acompañadas por formación de espuma y de coloides, emulsiones o suspensiones, dispersiones, aerosoles o espumas.

Los tensoactivos se clasifican químicamente de acuerdo con sus grupos hidrofílicos como aniónicos, catiónicos, no iónicos o anfotéricos. Basémonos en este momento en la descripción, el nonil fenol etoxilado es un tensoactivo no iónico; la parte hidrofílica de la molécula no es un ión sino una cadena de polioxi-etileno $-(OCH_2CH_2)_n-OCH_2CH_2OH$. La solubilidad en agua se debe a la capacidad de los átomos de oxígeno y del grupo oxhidrilo de formar enlaces de hidrógeno con el agua. Este grupo no arrastrará a la disolución a una cadena de hidrocarburo, pero cinco o diez unidades son suficientes. Otra forma de conferir solubilidad en agua es por la presencia de varios grupos oxhidrilo en un extremo de la molécula. Los tensoactivos no iónicos son excelentes agentes humectantes, compatibles tanto con aniónicos como con catiónicos, y no son afectados por los iones Ca-Mg del agua dura. ^[1]

Los alquilfenoles polietoxilados (APEOs) son compuestos químicos utilizados frecuentemente en las industrias de productos de limpieza, textil, papelera, entre otros; los más comercializados son el octilfenol y nonilfenol polietoxilados (NPE). Existen diversos estudios que demuestran que los alquilfenoles presentan una alta actividad estrogénica y causan múltiples efectos en el ecosistema, incluso a bajas concentraciones, en general muy por debajo de los límites de exposición establecidos. La gravedad a la que pueden llegar los daños por exposición a dichos agentes hace que deban calificarse como sustancias especialmente peligrosas y que deban evitar los riesgos derivados de la exposición. La prioridad debe ser su eliminación o sustitución y sólo en caso de que esto no sea técnicamente

posible se deberían adoptar otras medidas para la reducir la exposición. ^[2] Siendo además mucho más tóxicos los metabolitos resultantes de su degradación microbiana, formando así, parte de los llamados contaminantes emergentes; entre éstos se encuentran algunos que pueden presentar alteraciones al sistema endócrino denominándose disruptores endócrinos; se distribuyen extensamente en el ambiente y presentan efectos miméticos o antagónicos en las funciones biológicas de las hormonas naturales. Una de las acciones de los agentes endócrinos es mimetizar el efecto de los estrógenos, es decir que ciertos compuestos actúan como una hormona natural en el individuo expuesto. Como consecuencia de estos efectos nocivos, en los últimos años los países miembros de la Unión Europea han restringido el uso de este tipo de tensoactivos. Muchos trabajos se han hecho y más se ha escrito sobre los diferentes aspectos toxicológicos de los disruptores endócrinos <<clásicos>>. Por el contrario, la información disponible sobre los <<nuevos>> disruptores como los APEOs, es mucho más pobre, en todos los aspectos: origen, producción, exposición, metabolismo y bioacumulación. Los nonilfenoles polietoxilados están entre los tensoactivos más utilizados de nuestro país, sin regulación alguna, en productos tan cotidianos como los detergentes y limpiadores domésticos. ^[2]

En la vida cotidiana utilizamos diversos productos químicos, para diferentes fines o propósitos, pero uno de los más importantes es en la limpieza en el hogar. Los compramos y usamos sin imaginar el posible afecto nocivo que éstos podrían acarrear sobre el daño a la salud integral de la familia. Limpiamos pisos, superficies, trastos e incluso lavamos nuestras manos con los que conocemos como detergentes o limpiadores. Una de las metas de este trabajo de investigación es dar a conocer la presencia y el uso no regulado de sustancias conocidas como tensoactivos no iónicos, en este caso del nonilfenol etoxilado, cuyos estudios anteriores han demostrado sus efectos estrogénicos en los organismos expuestos a ellos. Y, en consecuencia, advertir a la mayor cantidad de población sobre el alarmante y, concluyente información. Cabe aclarar, que, en

México, así como en América Latina, no está regulado el uso del nonilfenol etoxilado, es decir no existe ninguna Norma Oficial Mexicana que restrinja o prohíba su uso, en los productos que son comercializados en el país.

MATERIALES Y MÉTODOS

Los reactivos utilizados fueron: Nonilfenol, marca Sigma Aldrich, nonilfenol etoxilado (tergitol NP9), Sigma Aldrich, Metanol grado HPLC, marca J. T. Baker y agua tipo I (resistividad 18,2 MΩ·cm). Los equipos utilizados fueron: Espectrofotómetro UV-VIS Lambda 40 de PerkinElmer. Espectrofotómetro Infrarrojo por Transformada de Fourier Spectrum 100, con accesorio de reflectancia total atenuada (ATR universal) de PerkinElmer. Detector DTGS resolución 4 cm⁻¹ alcance de (4000 a 650) cm⁻¹. Se adquirieron 38 muestras de diversos limpiadores de pisos para el hogar, así como de marcas no tan conocidas que son vendidas a granel; limpiadores de superficies, jabones para manos y detergentes lavatrastes. Se prepararon soluciones de referencia utilizando nonilfenol y nonil fenol etoxilado (tergitol NP 9) de la marca Sigma Aldrich, para realizar el análisis mediante espectrofotometría UV en el alcance de longitudes de onda de (190-400) nm. Se determinó la concentración del nonilfenol etoxilado mediante una curva de calibración espectrofotométrica preparando soluciones de nonilfenol etoxilado de (5-250) mg/L, medidos a una longitud de onda de 276 nm. Se realizó el análisis de cada muestra, preparando una dilución apropiada de las muestras en Metanol/Agua 5% v/v. Se realizó el análisis por Espectrofotometría infrarroja por Transformada de Fourier utilizando el accesorio de ATR de diamante, las muestras fueron secadas previamente para eliminar el agua en una temperatura aproximada de 40±2 °C durante 12 horas, para la corroboración de la presencia del nonilfenol etoxilado en sus ingredientes.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El espectro del nonilfenol etoxilado presenta tres señales características a (199, 223 y 275) nm, el cual se muestra en la (Figura 1)

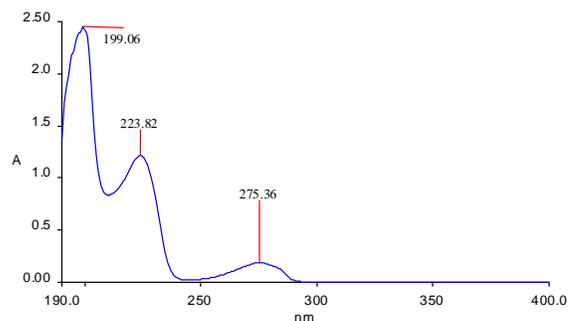


Figura 1: Espectro de absorción de nonilfenol etoxilado NP9 100 ppm en metanol/agua 5% v/v

La medición de la absorbancia se realizó en 276 nm y se construyó la curva de calibración que se muestra a continuación (Figura 2); se observa en el gráfico la concentración del nonilfenol etoxilado contra la absorbancia.

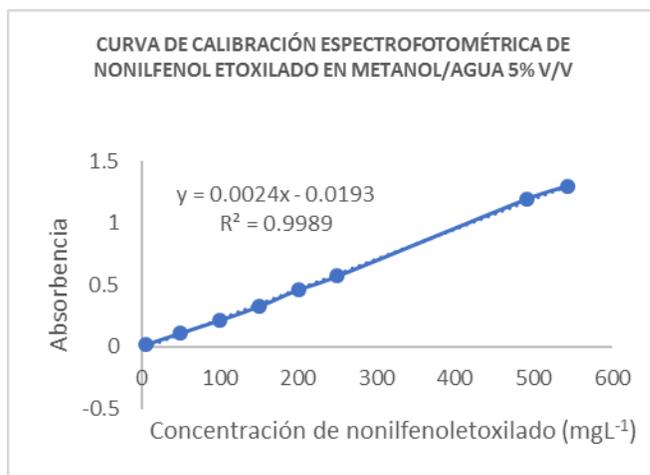


Figura 2: Curva de calibración espectrofotométrica de nonilfenol etoxilado en metanol/agua 5% v/v

El intervalo de concentración de (5 a 250) mg/L obedece la Ley de Beer según la ecuación lineal $[A=0,0024 [NPE] - 0,0193]$ con factor de correlación de 0,9989. El límite de cuantificación y el límite de detección obtenido fue de 0.6 mg/L, y de 0.17 mg/L, respectivamente.

Se realizó el análisis de 39 muestras divididas en 4 categorías: Detergente para lavatrastes (11), limpiadores de pisos (15), limpiadores de superficies (7) y jabón para manos (6).

De las cuales, 7 muestras contenían nonilfenol etoxilado, es decir, el 18% de las muestras totales analizadas. El porcentaje más bajo detectado se

situó en el valor de 0,21 %p/v, mientras que el más alto tenía una cifra de 2,02 %p/v, así pues, el promedio de los datos analizados correspondería a $(1,17 \pm 0,42)$ %p/v, con un nivel de confianza del 95%.

Posteriormente se realizó un estudio estadístico con 18 personas para determinar la cantidad en ml del limpiador de pisos que suele utilizar comúnmente, encontrándose así que el volumen promedio es de $(74,7 \pm 18,39)$ mL, correspondiente a una cubeta de aproximadamente 20 L. Ahora bien, si realizamos un cálculo aproximado de la cantidad que utiliza una población de 100 000 habitantes y que realizan limpieza en el hogar con un producto que contenga el nonilfenol etoxilado utilizando una cubeta de 20 L, encontraríamos que se desecha 1 kg de nonilfenol etoxilado que llega a contaminar las aguas residuales de una población urbana y que aún con la planta de tratamiento de aguas del lugar el nonilfenol etoxilado es degradado a nonilfenol que es aún mucho más tóxico para el organismo expuesto a él y el medio ambiente. Después del análisis por espectrofotometría UV-VIS, se analizaron por espectroscopía infrarroja cada de una de las muestras en busca de las señales características del nonilfenol las cuales corresponden a $(2872, 1512, 1455)$ cm^{-1} (figura 3).

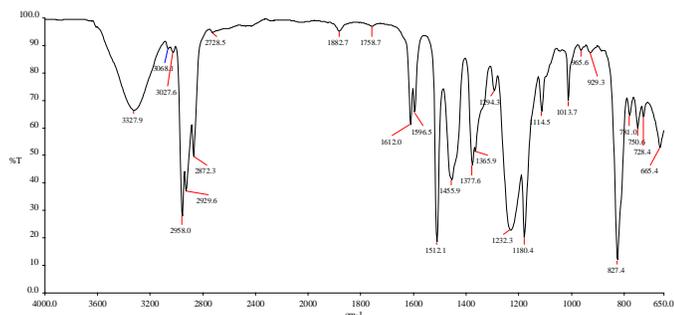


Figura 3: Espectro IR de nonilfenol obtenido en ATR

Así mismo, se localizaron las señales inequívocas del nonilfenol etoxilado que correspondieron a $(2868, 1511, 1456, 1248)$ cm^{-1} figura 4. Encontrándose éstas, en las 7 muestras positivas mencionadas anteriormente

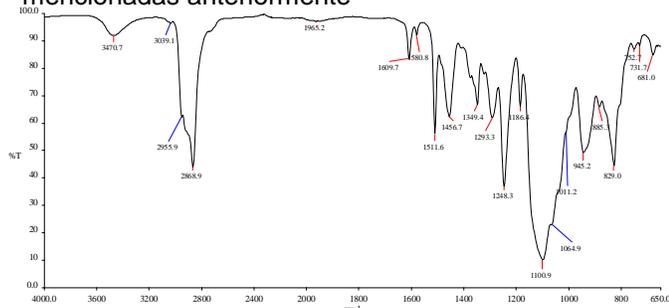


Figura 4: Espectro IR de nonilfenol etoxilado obtenido en ATR

Una de las expectativas del presente proyecto está basada en la recomendación de que exista alguna norma o regulación que permita restringir o prohibir en todo caso el uso de este tipo de tensoactivos como los NP-nonilfenoles. Ya que, según las investigaciones realizadas o reportes, tales compuestos no presentan una biodegradación con el paso del tiempo provocando una acumulación en el medio ambiente y así dañar la flora y la fauna acuática. Por eso mismo, es indispensable realizar medidas de la concentración de los NP en las aguas residuales antes y después del tratamiento que se les realiza por las plantas tratadoras municipales.

En el diario Oficial de la Unión Europea del 2003 marca que no se pueden poner o usar como sustancias o constituyentes el nonilfenol o los etoxilatos del nonilfenol, en concentraciones iguales o superiores al 0.1% en masa para los usos de limpieza industrial, institucional, limpieza doméstica, tratamiento de textiles y del cuero emulsionantes en la ganadería para lavado de pezones por inmersión, metalurgia, fabricación de pasta de papel y de papel, productos domésticos y otros productos para el cuidado personal, o como coadyuvante en plaguicidas o biocidas.^[3]

CONCLUSIONES

Después de realizada la investigación se concluye entonces, que cerca del 18% de los productos analizados contenían nonilfenol etoxilado, lo cual por sí solo representa ya un riesgo a la salud pública y del medio ambiente. Lamentablemente en la búsqueda de Normas Oficiales Mexicanas de la calidad del agua, y/o los productos comercializados en el país no se encontró ni restricciones, ni prohibiciones, ni tampoco ninguna advertencia. En las fichas de seguridad con las cuales son comercializados los productos no se reporta la toxicidad de éste.

AGRADECIMIENTOS

Un agradecimiento especial a mis asesores, la M.C.F Diana Mendoza Olivares, por su apoyo incondicional a lo largo de toda la realización del

proyecto, que además de ser una excelente asesora, maestra y profesional, es más bien una gran amiga y un ser humano sin igual. Así mismo al Q. Fernando de Jesús Amézquita, por sus sabios consejos sobre el artículo y la investigación y más que eso, sobre la vida misma. Y por supuesto a Q. Odemarys Vallejo, por su apoyo y comprensión, así como sus consejos en lo laboral, y por supuesto en el área de la sabiduría y la paciencia que son los más que realmente proporcionan mención honorífica en la vida.

Agradecemos al Laboratorio de Análisis Instrumental “Q. Fernando de Jesús Amézquita López” de la División de Ciencias Naturales y Exactas de la Universidad de Guanajuato por las facilidades otorgadas para la realización de este proyecto.

Y por último también se agradece a cada de una de las personas aportaron una o varias muestras para la realización de esta investigación.

REFERENCIAS

[1] Harold A. Wittcoff; Bryan G. Reuben. (1997). Agentes Tensoactivos. Productos Químicos Orgánicos Industriales. Vol.2 Tecnología, Formulaciones y Usos (207). México, DF: LIMUSA NORIEGA EDITORES.

[2] Centeno Romero Miguel Ángel. (2014). Capítulo 1: Generalidades. En DEGRADACIÓN DE NONILFENOL POLIETOXILADO EN AGUA POR MEDIO DEL PROCESO FOTOFENTON México, DF: IPN.

[3] Diario Oficial de la Unión Europea. Directiva 2003/53/CE del PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 18 de junio de 2003. Recuperado el 05/09/2017