



ARTÍCULO RETRACTADO

Título del artículo retractado

“Influencia de un campo magnético oscilante en columnas poliméricas con nanopartículas magnéticas”.

Autores

Violeta Maricela Dalgo Flores, Gabriela Chango-Lescano, John Germán Vera-Luzuriaga.

Correo electrónico

violeta18df@hotmail.com
violeta.dalgo@esPOCH.edu.ec

Tipo de retractación

Artículo retractado por motivo de plagio

Comentario

La decisión fue tomada luego de detectar que al artículo fue tomado de la tesis de maestría “ESTUDIO DE UN CAMPO MAGNÉTICO OSCILANTE EN FASES ESTACIONARIAS POLIMÉRICAS MODIFICADAS CON NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA”, presentada en el año 2016 por la estudiante Violeta Dalgo en la Universidad de Valencia.

Al someter el artículo, Violeta y colaboradores declararon formalmente ser los propietarios exclusivos de los derechos morales y patrimoniales de autor, descartando los aportes intelectuales de los tutores académicos de la tesis: José Manuel Herrero Martínez y Guillermo Ramis Ramos, y cualquier otro co-autor involucrado en la investigación de maestría.

Atentamente,

Carlos Eduardo Narváez Cuenca
Director Revista Colombiana de Química
rcolquim_fcbog@unal.edu.co



¹Facultad de Ciencias. Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Riobamba, Chimborazo, Ecuador.²Facultad de Mecánica, Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Riobamba, Chimborazo, Ecuador.***Autor para correspondencia:** violeta.dalgo@espoch.edu.ec

Recibido: 23/03/20. Última revisión: 05/05/20. Aceptado: 18/06/2020.

Influencia de un campo magnético oscilante en columnas poliméricas con nanopartículas magnéticas

Resumen

Las nanopartículas magnéticas de magnetita (MNP) presentan comportamiento superparamagnético, lo que les confiere propiedades importantes como bajo campo coercitivo, fácil modificación superficial y niveles de magnetización aceptables. Esto las hace útiles en técnicas de separación. Sin embargo, pocos estudios han experimentado con las interacciones de las MNP con campos magnéticos. Por tanto, el objetivo de esta investigación fue estudiar la influencia de un campo magnético oscilante (CMO) en columnas monolíticas poliméricas con nanopartículas magnéticas vinilizadas (VMNP) para cromatografía líquida capilar (cLC). Para ello, se sintetizaron MNP mediante coprecipitación de sales de hierro. La preparación de las columnas monolíticas poliméricas se realizó por copolimerización y la agregación de VMNP. Aprovechando las propiedades magnéticas de las MNP, se estudió la influencia de los parámetros como frecuencia de resonancia, intensidad y tiempo de exposición de un CMO, aplicado a las columnas sintetizadas. Como resultado se obtuvo una mejor separación de la muestra según los parámetros medidos, de modo que se logró una resolución de la columna (R_s) de 1,35. Las propiedades morfológicas de las columnas fueron evaluadas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Los resultados de las propiedades cromatográficas revelaron que la mejor separación de la muestra de alquilbenzenos se da en condiciones de 5,5 kHz y 10 min de exposición en el CMO. Este estudio constituye una primera aplicación en técnicas de separación cromatográficas para futuras investigaciones en nanotecnología.

Palabras clave: cLC; frecuencia de oscilación; nanopartículas; superparamagnético.

Influence of an oscillating magnetic field on polymeric columns with magnetic nanoparticles

Abstract

Magnetite magnetic nanoparticles (MNP) exhibit superparamagnetic behavior, which gives them important properties such as low coercive field, easy surface modification and acceptable levels of magnetization, making them useful in separation techniques. However, few studies have experimented the interactions they have with magnetic fields. For this reason, in this research, the influence of an oscillating magnetic field (CMO) on polymeric monolithic columns containing vinylized magnetite magnetic nanoparticles (VMNP) for capillary liquid chromatography was studied. For this, MNP were synthesized, by co-precipitation of iron salts. The preparation of the polymeric monolithic columns was carried out by the copolymerization method and the subsequent aggregation of VMNP. Taking advantage of the magnetic properties of the MNPs, the influence of various parameters (resonance frequency, intensity, and exposure time) of an CMO applied to the synthesized columns was studied. As a result, a better separation of the sample according to the measured parameters was obtained. Thus, achieving a column resolution (R_s) of 1.35. The morphological properties of monolithic columns were evaluated using scanning electron microscopy (SEM). The results of the chromatographic properties showed that the best separation of the sample of alkylbenzenes (ABS) in cLC occurs under conditions of 5.5 kHz and 10 min of exposure in the CMO. This study constitutes the first application in chromatographic separation techniques for future nanotechnology research.

Keywords: cLC; nanoparticles; oscillation frequency; superparamagnetic.

Influência de um campo magnético oscilante em colunas poliméricas com nanopartículas magnéticas

Resumo

As nanopartículas de magnetita magnética (MNPs) têm comportamento superparamagnético, o que lhes confere propriedades importantes como baixo campo coercitivo, fácil modificação da superfície e níveis aceitáveis de magnetização, tornando-os úteis nas técnicas de separação. No entanto, poucos estudos foram realizados experimentando as interações exercidas pelos campos magnéticos. Portanto, o objetivo da presente investigação foi estudar a influência de um campo magnético oscilante (CMO) em colunas monolíticas poliméricas contendo nanopartículas magnéticas vinilizadas (VMNPs) para cromatografia líquida capilar (cLC). Para isso, MNPs foram sintetizados por co-precipitação de sais de ferro. A preparação das colunas monolíticas poliméricas foi realizada por copolimerização e subsequente agregação de VMNPs. Em seguida, aproveitando as propriedades magnéticas do MNPs, estudou-se a influência de vários parâmetros (frequência de ressonância, intensidade e tempo de exposição) de uma CMO aplicada nas colunas sintetizadas, obtendo vantagens como uma melhor separação da amostra e uma resolução (R_s) de coluna de 1,35. As propriedades morfológicas das colunas monolíticas foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (SEM). Os resultados das propriedades cromatográficas mostraram que a melhor separação da amostra de alquilbenzenos (ABS) em cLC ocorre em condições de 5,5 kHz e 10 min de exposição na CMO. Este estudo constitui uma primeira aplicação em técnicas de separação cromatográfica para futuras investigações em nanotecnologia.

Palavras-chave: cLC; frequência de oscilação; nanopartículas; superparamagnético.



Introducción

La cromatografía líquida capilar (cLC) es una de las técnicas analíticas más utilizadas para el análisis cualitativo y cuantitativo de numerosos compuestos químicos. Por tal motivo, el desarrollo de columnas para cLC ha evolucionado de manera significativa. Dentro de la gran diversidad de columnas, las monolíticas sobresalen, pues permiten trabajar con flujos elevados y, por tanto, obtener separaciones rápidas, sin que ello conlleve el uso de presiones elevadas en el sistema [1,2]. Además, el lecho se ancla directamente a la pared del soporte, por lo que no es necesario el empleo de fritas de retención. Estas columnas han sido usadas ampliamente para separar los componentes individuales de diversas muestras [3,4].

Existen dos tipos de columnas monolíticas: las poliméricas, que consisten en la obtención de polímeros orgánicos mediante polimerización in-situ de una mezcla orgánica o hidro-orgánica, y las monolíticas de base de sílice, preparadas a partir de un proceso de sol-gel [5,6]. Los monolitos poliméricos presentan algunas ventajas sobre los de sílice, tales como su rápida y sencilla preparación, su versatilidad en la funcionalización del polímero y su mayor estabilidad química en un amplio intervalo de pH (2-12) [7]. Estos monolitos fueron ampliamente utilizados en el análisis de proteínas, moléculas de elevado peso molecular y moléculas pequeñas, en áreas como la alimentaria, la medioambiental y la farmacéutica [8-11].

Por ello, este último tipo de monolitos fue seleccionado para este estudio. Sin embargo, pese a las ventajas de las columnas monolíticas poliméricas, hay que tener en cuenta que su limitación reside en los bajos valores de área superficial ($<10 \text{ m}^2/\text{g}$) en comparación con las columnas de sílice. Para resolver este inconveniente, en los últimos años, se incorporaron diversos nanomateriales a dichas fases estacionarias. Así, por ejemplo, se describieron monolitos de glicidil metacrilato (GMA), funcionalizados con diversos tipos de nanopartículas metálicas de Au, Ag y Ni-Co, lo que produce una manipulación en la retención de proteínas y otras moléculas pequeñas [12,13].

A medida que avanza la nanotecnología, los nuevos nanomateriales están destinados a emerger como potentes materiales que permitan determinaciones analíticas con mejor sensibilidad. Los más utilizados en técnicas de separación incluyen: nanopartículas (NP) de sílice y carbono (principalmente fullerenos y nanotubos de carbono) y metálicas (NP de óxido de hierro, oro, plata y europio) [14]. Entre las aplicaciones de estas NP se encuentra su empleo como adsorbentes en extracción y microextracción en fase sólida [5,12], así como el desarrollo de fases estacionarias que incorporen estos materiales nanoestructurados. Por ejemplo, recientemente se incorporaron micronanopartículas vinilizadas a columnas monolíticas de GMA, lo que proporcionó un aumento del área superficial de los monolitos.

Esto, a su vez, se traduce en un aumento de la retención y eficacia de la columna cromatográfica [15]. Sin embargo, la incorporación de nanopartículas magnéticas (MNP) a este tipo de fases estacionarias ha sido poco estudiada [15,10]. De ahí el objetivo de la presente investigación, que busca aprovechar el comportamiento superparamagnético de las MNP, en la eficiencia de las separaciones cromatográficas.

El campo magnético oscilante (CMO), uno de los diferentes tipos de campos magnéticos, es producido por electroimanes de corriente alterna con un cambio periódico de intensidad que depende de la frecuencia del imán y el tipo de onda. Los CMO, que se aplican en forma de pulsos de polaridad inversa, pueden ser homogéneos, en el área encerrada por la bobina del campo magnético, o bien heterogéneos, donde la intensidad disminuye a medida que aumenta la distancia desde el centro de la bobina [16].

Aplicando la teoría de electromagnetismo y las leyes de Biot-Savart, Ampère, Ohm y de Kirchhoff, se obtiene el movimiento de las partículas afectadas por un CMO. La ley de Biot-Savart manifiesta que si una corriente I pasa por un hilo conductor, se genera un campo magnético [17]. Para denotar la presencia de un campo magnético en una región dada del espacio,

se debe trabajar con la intensidad de campo magnético H . Esta relación es lineal en la mayoría de los materiales (ecuación 1).

$$B = \mu H \quad (1)$$

Donde: B es la densidad de flujo magnético (Teslas) y μ la permeabilidad magnética del material ($\text{T}\cdot\text{m}\cdot\text{A}^{-1}$).

Con esta ley, puede encontrarse la relación del campo magnético para cualquier punto del espacio con corriente I [18]. Por otro lado, la ley de la circulación de Ampère está representada por la ecuación 2.

$$\oint \vec{B} \cdot d\vec{l} = \mu_0 I \quad (2)$$

Donde: dl es el diferencial de longitud de la curva; μ_0 es la permeabilidad magnética en el vacío ($\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ T}\cdot\text{m}\cdot\text{A}^{-1}$).

Las líneas de campo de B son circunferencias concéntricas que yacen en planos perpendiculares al eje del hilo, con centro en este. Si se dispone de una región del espacio, entonces la cantidad de vectores del campo, que atraviesan una superficie, da las condiciones del flujo magnético. Al aplicar la doble integral, se divide el flujo entre cierta área de superficie S , y se obtiene B , según se muestra en la ecuación 3 [19].

$$B = \frac{\Phi}{S} = \mu H \quad (3)$$

Donde: Φ es el flujo magnético a través de un área S en producto escalar con B , con unidades en Weber.

Si hay más de una fuente de campo magnético, se proporcionarán movimientos intensivos de las NP en diferentes direcciones y, en consecuencia, mejora la transferencia de masa [20,21]. El campo magnético genera el movimiento de las MNP contenidas en el monolito de la columna polimérica (Figura 1).

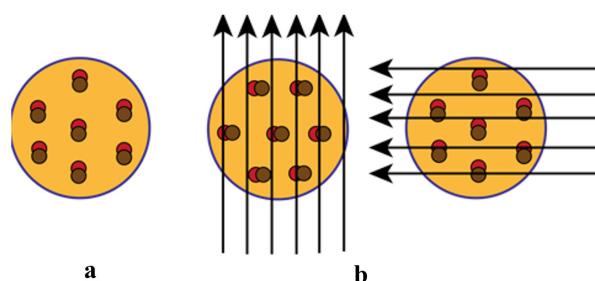


Figura 1. Movimiento de las MNP generado por un campo magnético: (a) posición de las MNP en ausencia de campo magnético y (b) desplazamiento de las MNP de acuerdo con la dirección de las líneas de campo.

En la presente investigación se estudió la influencia de un CMO en columnas monolíticas poliméricas con nanopartículas magnéticas de magnetita vinilizadas (VMNP) para cLC. Para ello, se prepararon columnas monolíticas poliméricas por el método de copolimerización con monómeros de butil metacrilato (BMA) y etilenglicol dimetacrilato (EDMA), mediante iniciación térmica y agregación posterior de VMNP. A continuación, aprovechando las propiedades magnéticas de las MNP, se estudió la influencia de diversos parámetros (frecuencia de resonancia, intensidad y tiempo de exposición) de un CMO aplicado sobre las columnas sintetizadas. La influencia de dichos parámetros sobre las propiedades morfológicas fue evaluada mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés). Mientras que, para monitorear el efecto sobre las propiedades cromatográficas, se estudió la separación de una muestra de alquilbencenos (ABS) en cLC en modo reverso de elución.

Materiales y métodos

Obtención de columnas monolíticas poliméricas

Las columnas monolíticas se prepararon utilizando capilares de sílice fundida, con recubrimiento externo de poliimida de 794 μm de diámetro externo y 500 μm de diámetro interno, suministrados por Polymicro Technologies (Phoenix, EE. UU.). Con la finalidad de asegurar la unión covalente con el monolito, la pared interna del capilar de sílice fundida se modificó con 3-(trimetoxisilil) propil metacrilato (γ -MPS) de Sigma-Aldrich (Milwaukee, EE. UU.). Para ello, se adoptó el procedimiento descrito por Petro, Svec y Fréchet [22].

La preparación de las mezclas de polimerización se realizó en vitrina, utilizando una balanza analítica OHAUS® modelo EX224 (Méjico D.F., México). La mezcla de polimerización estuvo compuesta de BMA de Sigma-Aldrich (Milwaukee, EE. UU.) como monómero funcional. Como agente enlazante EDMA de Sigma-Aldrich (Milwaukee, EE. UU.) y un disolvente porogénico ternario, formado por la mezcla de 1,4-butanodiol de Sigma-Aldrich (Milwaukee, EE. UU.), 1-propanol de Scharlau (Barcelona, España) y agua ultrapura, obtenida a partir de un sistema de purificación Nanopure II de Barnstead (Boston, EE. UU.). Se empleó azobisisobutironitrilo (AIBN) de Fluka (Buchs, Suiza) como iniciador de la reacción de polimerización.

A la mezcla de polimerización, se añadieron VMNP hasta una concentración final del 2% en peso. El método seleccionado para dispersar las VMNP en la mezcla de polimerización fue sonicación, debido a que es el más recomendable para la distribución homogénea de nanomateriales en medios acuosos. Para esto, una vez preparada la mezcla en un vial, se agitó en un vórtex Heidolph, modelo REAX 2000 (Schwabach, Alemania), se sonicó en un baño de ultrasonidos Bransonic® modelo 2510R-MT (Boston, EE. UU.) durante 15 min y se purgó con nitrógeno, de acuerdo con el método propuesto por Carrasco, Ramis y Herrero [15]. En la Tabla 1 se indica la composición de la mezcla de polimerización estudiada.

Tabla 1. Composición de la mezcla de polimerización utilizada.

Componentes	Concentración (% peso)
Butil metacrilato (BMA)	17,9
Etilenglicol dimetacrilato (EDMA)	12,0
1,4-Butanodiol	34,6
1-Propanol	28,2
Agua (H_2O)	6,9
Azobisisobutironitrilo (AIBN)	0,4

A continuación, los capilares de sílice fundida de 10 cm de longitud, tratados previamente, se llenaron por capilaridad en su totalidad con la mezcla de polimerización y se sellaron sus extremos. La polimerización térmica se realizó en una estufa Pol-Eko-Aparatura® modelo SRN 115 STD (Wodzisław Śląski, Polonia), a 70 °C durante 20 h. Finalizado el proceso de polimerización, se hizo pasar metanol de VWR-Prolabo Chemicals (París, Francia) a través de las columnas monolíticas obtenidas, durante 15 min, con la finalidad de eliminar disolventes porogénicos y posibles monómeros sin reaccionar, utilizando una bomba de Shimadzu® LC-10AS (Columbia, EE. UU.).

Síntesis y caracterización de MNP

Esta sección describe la síntesis y caracterización de MNP con vinilización y sin ella. La preparación de las MNP se realizó por coprecipitación, según el procedimiento descrito en la literatura [23]. Finalizada la reacción, se recogió el precipitado con la ayuda de un imán; se lavó repetidas veces con agua y etanol de VWR-Prolabo Chemicals (París, Francia) y el producto se secó en una estufa, a 60 °C durante 12 h. Para modificar la superficie de las MNP con grupos vinilo, se añadieron 4 mL del reactivo γ -MPS sobre 50 mg de MNP; luego, se agregó 1 mL de una mezcla agua-etanol 1:1 (v/v). La reacción se realizó bajo atmósfera de nitrógeno a una temperatura de 40 °C durante 12 h. Por último, las VMNP se lavaron varias veces con etanol y se secaron en la estufa, a 60 °C durante 6 h.

Las VMNP se caracterizaron utilizando un espectrofotómetro FTIR de Jasco, modelo 4100 (Oklahoma, EE. UU.).

Preparación de la muestra de análisis

Como analito se empleó una muestra de ABS, compuesta de tolueno, etilbenceno, propilbenceno y butilbenceno de Riedel de Haen (Hannover, Alemania). La disolución madre de ABS se preparó a partir de una concentración de 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ en acetonitrilo (MeCN) de VWR Prolabo Chemicals (París, Francia), y se conservó a -20 °C. A partir de esta, se preparó una mezcla test de uracilo (Sigma-Aldrich, Milwaukee, EE. UU.) y ABS de 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$.

Instrumental en la generación del CMO

Para generar el CMO y provocar la vibración de las MNP de las columnas monolíticas, se utilizó un electroimán, constituido por una bobina de 500 espiras de alambre de cobre, enrolladas alrededor de un núcleo de ferrita, y por dos trozos de hierro que forman una ranura de 5 mm de ancho y 9,5 cm de longitud, donde se colocaron las columnas monolíticas.

La corriente eléctrica suministrada para generar el campo magnético provino de un generador de funciones RS PRO model GFG-8255A (Northants, Inglaterra), conectado a un amplificador de banda ancha Krohn-Hite model 7600/7602 (Massachusetts, EE. UU.). Para almacenar las cargas eléctricas y modificar la frecuencia de salida, se utilizaron capacitores electrolíticos (Tabla 2).

La intensidad de corriente se midió con un multímetro Fluke modelo serie 179. Se conectó al sistema un osciloscopio Lab-Volt model® AC 793G (New Jersey, EE. UU.) para obtener una representación gráfica de las señales eléctricas, su variación con el tiempo, y monitorear el voltaje de la señal. La Figura 2 muestra el circuito diseñado en Matlab con la representación mencionada.

Tabla 2. Capacidad de los condensadores utilizados, las frecuencias de resonancia y las densidades de los flujos magnéticos obtenidos.

Capacidad de condensador C (F)	Frecuencia de resonancia f ₀ (Hz)	Intensidad de Corriente I (A)	Densidad de flujo magnético B _g (mT)
4,7×10 ⁻³	2	1,15	8,028
1,0×10 ⁻³	8	0,79	5,515
1,0×10 ⁻⁶	198	0,10	0,698
1,0×10 ⁻⁹	5500	2,1×10 ⁻⁶	1,466×10 ⁻⁵
1,0×10 ⁻¹²	228000	No medido	No medido

Continuous

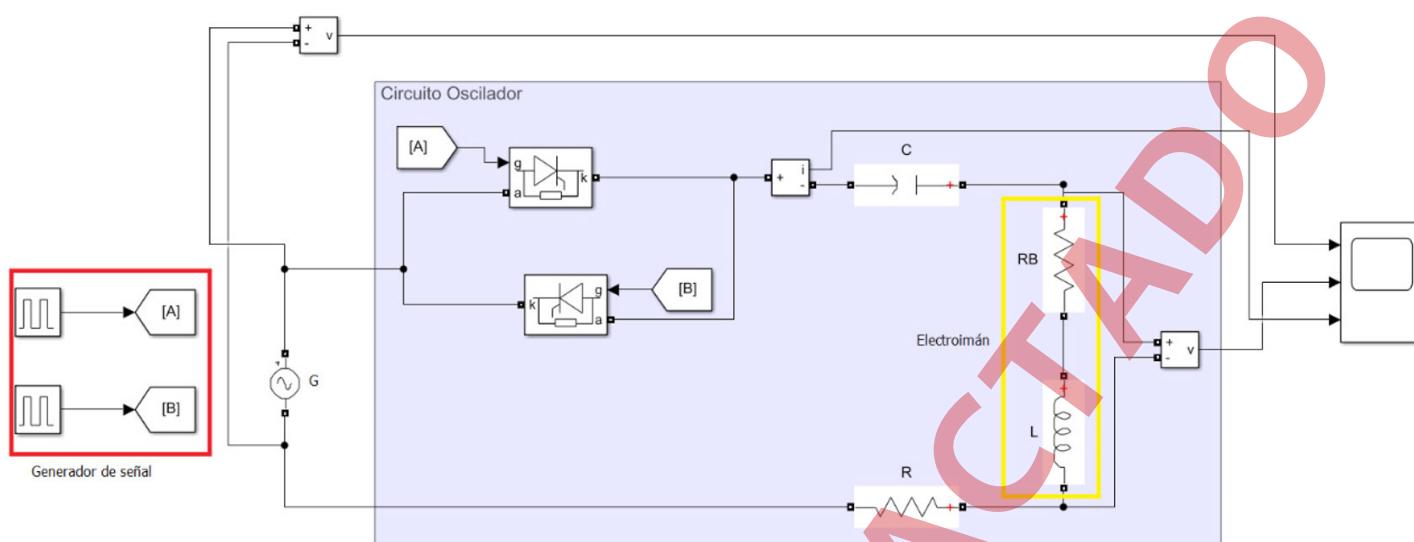


Figura 2. Circuito utilizado en la generación del CMO. A y B: terminales; G: generador de corriente alterna; C: condensador variable; R: resistencia; RB: resistencia de la bobina; L: inductor.

A su vez, en la Tabla 3, se presentan los parámetros y condiciones de trabajo del CMO, considerados en el estudio de las columnas monolíticas preparadas con VMNP.

Tabla 3. Parámetros y condiciones de trabajo del CMO empleados en el estudio.

Condensadores	Capacidad	4700 μ F - 1 pF
Bobina	Número de espiras	500
	Resistencia	14,6 Ω
Generador de funciones	Señal de salida	Onda sinusoidal
	Frecuencia	2,3 Hz - 228 kHz
	Amplitud	20 Vpp
Amplificador	Tipo de corriente eléctrica	Alterna
	Amplitud	25 Vpp

Condiciones cromatográficas

Las columnas monolíticas, a 25 °C con VMNP, se conectaron al equipo de cLC con detector UV-VIS de Shimadzu® modelo SCL-10A (Columbia, EE. UU.), y se acondicionaron con la fase móvil, hasta observar una línea de base estable, es decir, una mezcla de MeCN:agua (30:70 v/v) en elución isocrática a un flujo de 0,15 mL/min. Se utilizó una mezcla de ABS en concentración de 10 μ g/mL como analito, un volumen de inyección de 2 μ L y detección espectrofotométrica a 214 nm.

Caracterización de columnas monolíticas poliméricas

El estudio morfológico de los materiales monolíticos se realizó empleando el microscopio electrónico de barrido JEOL modelo JSM-IT100 (Tokio, Japón). Un aspecto importante aquí fue la estabilidad de la dispersión de VMNP en la mezcla de polimerización y, en consecuencia, una distribución

homogénea de las mismas en la matriz polimérica. Por lo anterior, se decidió estudiar el grado de dispersión de las VMNP en los lechos monolíticos obtenidos por vía térmica. Para ello, se pusieron mezclas que contenían 2% de VMNP en varios viales, polymerizados por vía térmica. Enseguida, se tomaron muestras a diferentes tiempos de polymerización. Como resultado de este procedimiento, se obtuvieron imágenes en el microscopio óptico Zhunma® modelo XSZ 107BN-T (Ningbo, China) de lechos monolíticos con VMNP, tomados a 5 y 60 min después de la polymerización.

Resultados y discusión

Caracterización de MNP vinilizadas

En la Figura 3 se muestran los espectros infrarrojos de las MNP no vinilizadas (trazo A) y las VMNP (trazo B). Ambos muestran una banda de absorbancia a 562 cm^{-1} , correspondiente a la vibración Fe–O del núcleo magnético. En las VMNP (trazo b) se observa una banda intensa a 1718 cm^{-1} , característica de la vibración de tensión del carbonilo del éster de γ -MPS. Las bandas encontradas a 1633 y 3004 cm^{-1} se deben a las vibraciones (tensiones) de los enlaces C=C y C–H del compuesto γ -MPS.

Las condiciones de preparación de los monolitos con VMNP se establecieron considerando una investigación previa [14]. El contenido de VMNP seleccionado fue del 2% en la mezcla de polymerización (Tabla 1). En dicho estudio se utilizó radiación UV como modo de iniciación de la polymerización, la cual puede ser realizada en tiempos cortos (15 min). Esto evita posibles problemas de sedimentación de las VMNP. Sin embargo, en la presente investigación, los capilares empleados (diámetro interno de 500 μm) no son transparentes a la radiación UV, por lo que debió recurrirse a la iniciación por vía térmica, que implicó tiempos de 20-24 h.

Caracterización de los monolitos con VMNP

Para efectuar la presente caracterización, se estudió el grado de dispersión de las VMNP en lechos monolíticos obtenidos por vía térmica.

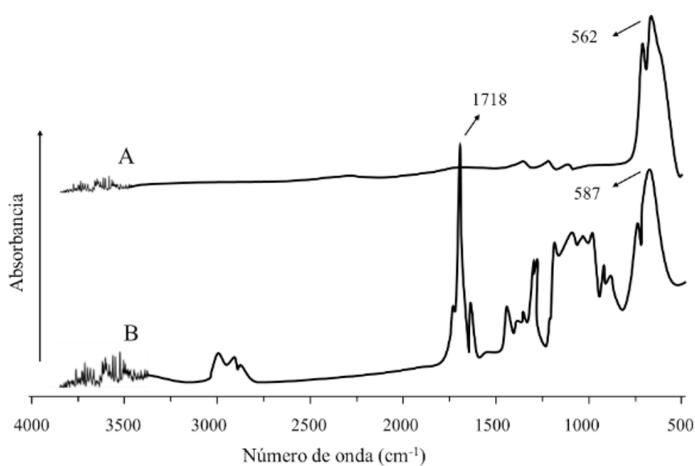


Figura 3. Espectros infrarrojos de la superficie de las MNPs: (A) sin vinilizar y (B) vinilizadas con γ -MPS.

Las muestras se tomaron a diferentes tiempos de polimerización, para ser observadas a través del microscopio. Como resultado, se determinó una distribución al azar de VMNP en la matriz polimérica, lo cual sugiere una distribución homogénea de las VMNP. Esto puede explicarse por la rápida formación de núcleos de polimerización (oligómeros), los cuales actúan como soporte (host) de las VMNP, de modo que evitan así su sedimentación, propiedades mencionadas en el trabajo de Yu, Dave, Zhu, Quevedo y Pfeffer [24], investigadas a profundidad por Ommen, Valverde y Pfeffer [25].

Caracterización cromatográfica y morfológica del monolito con VMNP

La Figura 4 muestra la separación de la muestra de ABS, utilizando la columna monolítica con contenido de VMNP en ausencia de CMO, según

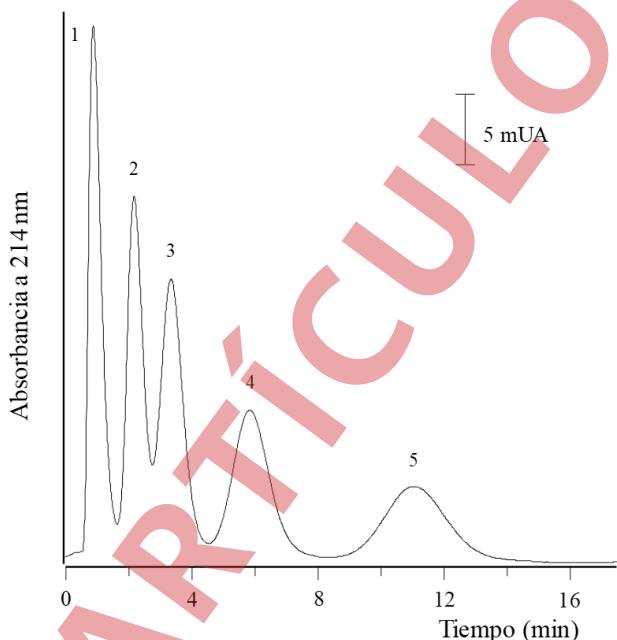


Figura 4. Separación de ABS utilizando una columna monolítica polimérica con 2% de VMNP en ausencia de campo magnético. Picos: 1, uracilo; 2, tolueno; 3, etilbenceno; 4, propilbenceno; y 5, butilbenceno.

las condiciones de trabajo de cLC indicadas previamente. Estas condiciones presentaron los mejores resultados de separación entre varios ensayos realizados, en los que se midieron parámetros como composición y flujo de la fase móvil, volumen de inyección y concentración de analito.

En el cromatograma, se observó una separación parcial entre el par tolueno y etilbenceno (picos 2 y 3, respectivamente). Se pretende mejorar esta separación al aplicar un campo magnético externo a las columnas monolíticas con VMNP.

Por su parte, la Figura 5 muestra la morfología de la columna, en la que observa la estructura microglobular característica de este tipo de polímeros. No se aprecia la existencia de VMNP en la superficie, ya que se encuentran embebidas (copolimerizadas) en la red polimérica, lo cual se determinó con base en el estudio del grado de dispersión de VMNP en el monolito.

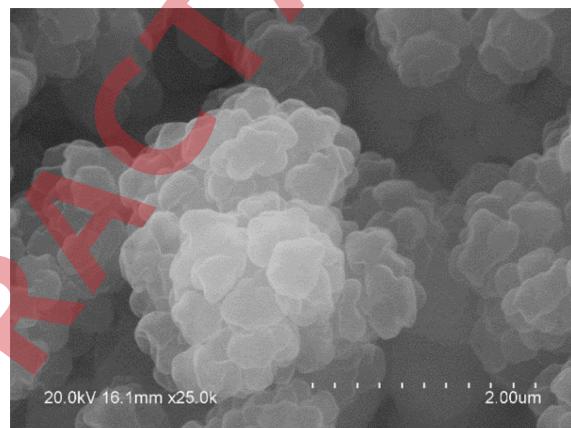


Figura 5. Imagen SEM del monolito con 2% de VMNP, obtenida a 20 kV y magnificación de x25 k.

Influencia de la variación de la frecuencia del CMO a tiempo constante

Como se comentó, las NP de magnetita son superparamagnéticas, de manera que son orientadas y atraídas por campos magnéticos. Por este motivo, se estudió la influencia de la aplicación del CMO en las columnas poliméricas sintetizadas. Para ello, se colocaron las columnas en el hueco del electroimán y se sometieron a distintos campos magnéticos a un tiempo de exposición fijo de 5 min. Los valores de campo magnético producidos en el entrehierro (B_g) fueron medidos a partir de distintas frecuencias de resonancia (f_0), obtenidas desde los 2,3 Hz hasta los 228 kHz, para valores variables de condensadores, con capacidades que van desde los 4700 μ F hasta 1 pF.

La variación de la frecuencia de resonancia proporciona distintos valores máximos de intensidad de corriente. Esta, a su vez, influye en la densidad de flujo magnético. De acuerdo con Miranda, las ferritas resuenan a frecuencias de resonancia cuando están sometidas a la acción de un campo magnético, lo que influye en la retención cromatográfica [26]. Al ser este un estudio nuevo, se ha visto la tendencia de una mejor separación cromatográfica en función a la resolución de la columna, como se presenta en los resultados.

En la Figura 6, se muestra la separación de ABS a distintas frecuencias de resonancia. Como se aprecia, al aumentar la frecuencia del CMO, se produce un aumento del tiempo de retención de los analitos, de acuerdo con lo descrito por Carrasco, Ramis y Herrero [15]. También, se observa que la resolución de todos los pares de picos mejora, particularmente, la del par tolueno y etilbenceno.

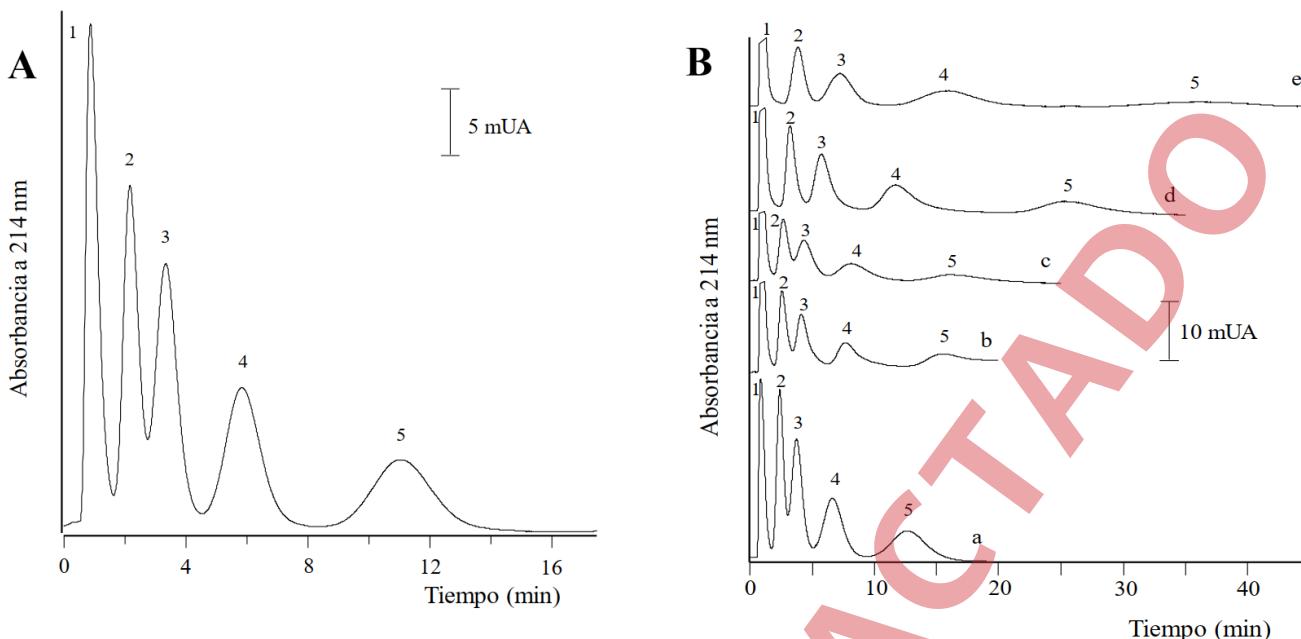


Figura 6. Separación de muestra de ABS utilizando una columna monolítica polimérica con 2% de VMNP. (A) En ausencia de CMO y (B) A diferentes frecuencias de resonancia: (a) 2 Hz, (b) 8 Hz, (c) 198 Hz, (d) 5,5 kHz y (e) 228 kHz.

Aunque las imágenes SEM no permiten apreciar cambios claros a nivel de microglóbulos, es evidente que la presencia de las NP superparamagnéticas afecta la estructura del monolito. Esto produce aumento en el número de meso- y microporos, lo cual se halla estrechamente relacionado con el área superficial y la retención de los analitos [15,27].

Influencia de la variación del tiempo de exposición del CMO a frecuencia constante

Siguiendo con la investigación, se decidió estudiar la influencia del tiempo de exposición del CMO a frecuencia de resonancia constante. Para ello, se eligió la frecuencia de 5,5 kHz, que proporcionó los mejores resultados en el apartado anterior. En la Figura 7, se observa que un aumento del tiempo de exposición conduce a un aumento del tiempo de retención de los analitos y a una mejora en la separación del par tolueno-ethylbenceno hasta los 10 min. Valores de tiempo superiores a este suponen la disminución de la retención, acompañada de la pérdida de resolución del par tolueno-ethylbenceno.

Con base en los resultados reportados, se establece que, en la separación del par tolueno y etilbenceno utilizando una columna monolítica polimérica con 2% de VMNP en ausencia de campo magnético, la resolución de la columna es de 1,02. Mientras que la separación de este par de ABS utilizando una columna monolítica polimérica con 2% de VMNP en presencia de campo magnético, en condiciones de 5,5 kHz y 10 min de exposición en el CMO, la R_s se incrementa a 1,35. Este parámetro cromatográfico fue cuantificado con base en la bibliografía [28] y analizado de acuerdo con el trabajo de Bose [29]. Los datos de resolución de los demás pares de picos se muestran en la Tabla 4, donde puede evidenciarse que las variables utilizadas en esta metodología permitieron mejorar la resolución en la columna cromatográfica.

Con el fin de aclarar la influencia del tiempo de exposición en el comportamiento cromatográfico, se estudió nuevamente la morfología de las columnas por SEM (Figura 8). Sin embargo, como sucedió con la influencia de la variación de la frecuencia del CMO, no se observaron cambios morfológicos apreciables en el tamaño de los microglóbulos al

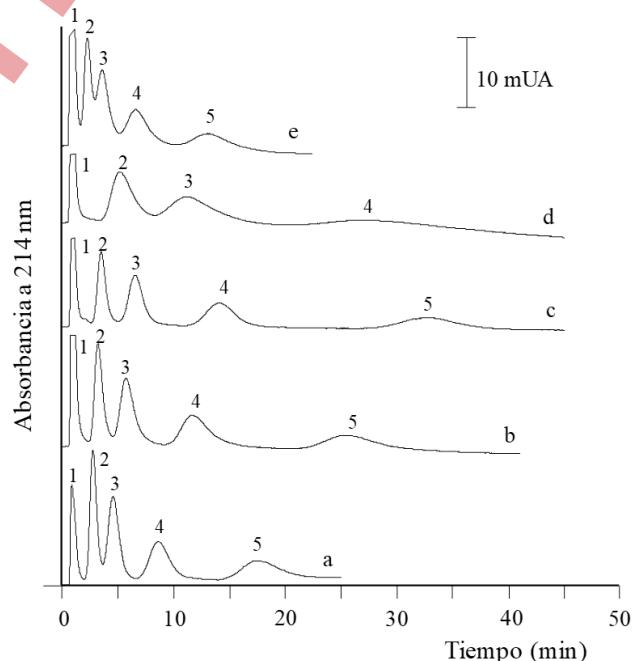


Figura 7. Separación de ABS utilizando una columna monolítica polimérica con 2% de VMNP a frecuencia de resonancia constante (5,5 kHz) y diferentes tiempos de generación del CMO: (a) 1 min, (b) 5 min, (c) 10 min, (d) 20 min y (e) 60 min.

aumentar el tiempo de exposición. De acuerdo con Jiles y Atherton, el exceso de tiempo de exposición al campo magnético puede generar histéresis en materiales ferromagnéticos [30].

En definitiva, a fin de establecer la reproducibilidad, cinco de las columnas en ausencia de CMO se emplearon para la caracterización cromatográfica. Enseguida, para analizar la frecuencia de resonancia se emplearon 4 columnas por cada frecuencia, por lo que se determinó un valor de 5,5 kHz

Tabla 4. Separación de muestra de ABS utilizando una columna monolítica polimérica con 2% de VMNP. (A) En ausencia de CMO y (B) A diferentes frecuencias de resonancia: (a) 2 Hz, (b) 8 Hz, (c) 198 Hz, (d) 5,5 kHz y (e) 228 kHz.

Picos	Ausencia de CMO	Variación de la frecuencia del CMO*	Variación del tiempo de exposición del CMO**
	Resolución R _s (n=4)	Resolución R _s (n=4)	Resolución R _s (n=4)
Uracilo-tolueno	1,03	1,13	1,45
Tolueno-etilbenceno	1,02	1,27	1,35
Etilbenceno-propilbenceno	1,12	1,78	1,86
Propilbenceno-butilbenceno	1,74	2,32	2,40

* Resultados obtenidos a 5,5 kHz.

** Resultados obtenidos a 5,5 kHz y 10 min de exposición al CMO.

en la mejor separación cromatográfica. Finalmente, con base en este último factor, se utilizaron cuatro columnas monolíticas por cada tiempo de exposición al CMO. De este modo se evaluó el tiempo de retención, el factor de separación y la resolución de la columna, con un valor óptimo de 1,35. Estos resultados son cercanos a los reportados por la literatura [15,31].

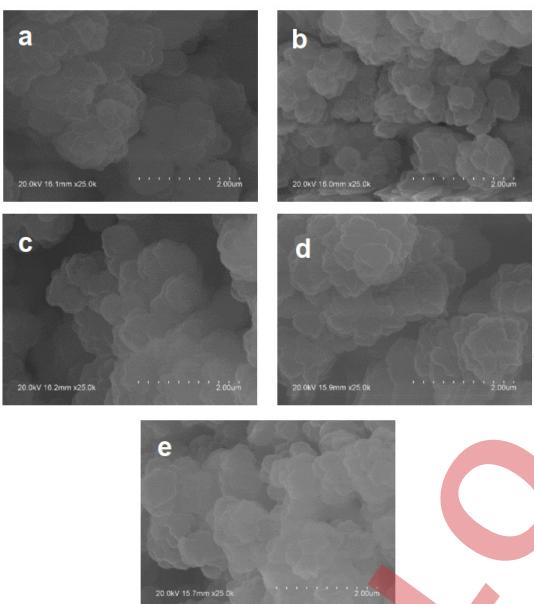


Figura 8. Imágenes SEM de monolitos con 2 % de VMNP obtenidos a frecuencia de resonancia constante (5,5 kHz) y diferentes tiempos de generación del CMO: (a) 1 min, (b) 5 min, (c) 10 min, (d) 20 min y (e) 60 min. Imágenes obtenidas a 20 kV y magnificación de x25 k.

Conclusiones

Se estudió la influencia de la aplicación de un CMO sobre monolitos de metacrilato que contienen VMNP y los efectos en sus propiedades cromatográficas y morfológicas. La aplicación de frecuencias crecientes del CMO produjo un aumento de retención cromatográfica. De forma análoga, la influencia del tiempo de exposición del CMO a una frecuencia dada, supuso también cambios de retención cromatográfica, pero no se evidenciaron modificaciones morfológicas.

Las condiciones experimentales de preparación de las columnas monolíticas y las condiciones cromatógráficas para el análisis fueron cuidadosamente optimizadas. De ese modo se estableció la mejor separación de ABS a 5,5 kHz y 10 min de exposición en el CMO. La aplicación de este factor produjo un aumento en la resolución de la columna de 1,02 a 1,35.

Esto se traduce en una mejor separación de los componentes del analito. sistemas miniaturizados de análisis y futuras investigaciones con el empleo de otros solutos test para la evaluación de cambios en la selectividad, aplicando diferentes parámetros de CMO o en la determinación del área superficial de monolitos con VMNP sometidos a distintas frecuencias y tiempos de exposición del CMO.

Referencias

- [1] K. B. Lynch, J. Ren, M. A. Beckner, C. He y S. Liu, "Monolith columns for liquid chromatographic separations of intact proteins: A review of recent advances and applications", *Anal. Chim. Acta*, vol. 1046, pp. 48-68, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.09.021>
- [2] J. L. Dores-Sousa, A. Fernández-Pumarega, J. De Vos, M. Lämmerhofer, G. Desmet y S. Eeltink, "Guidelines for tuning the macropore structure of monolithic columns for high-performance liquid chromatography", *J. Sep. Sci.*, vol. 42, n° 2, pp. 522-533, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1002/jssc.201801092>
- [3] L. H. Liu, C. X. Yang y X. P. Yan, "Methacrylate-bonded covalent-organic framework monolithic columns for high performance liquid chromatography", *J. Chromatogr. A*, vol. 1479, pp. 137-144, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.12.004>
- [4] R. Wang, W. Li y Z. Chen, "Solid phase microextraction with poly(deep eutectic solvent) monolithic column online coupled to HPLC for determination of non-steroidal anti-inflammatory drugs", *Anal. Chim. Acta*, vol. 1018, pp. 111-118, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.02.024>
- [5] G. Sharma, A. Tara y V. D. Sharma, "Advances in monolithic silica columns for high-performance liquid chromatography", *J. Anal. Sci. Technol.*, vol. 8, n° 1, p. 16, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1186/s40543-017-0125-x>
- [6] L. A. Kartsova, E. A. Bessonova y V. D. Somova, *Hydrophilic Interaction Chromatography*, vol. 74, n° 5, 2019, pp. 415-424. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1061934819050058>
- [7] B. Buszewski y M. Szumski, "Study of Bed homogeneity of methacrylate-based monolithic columns for micro-HPLC, and CEC", *Chromatographia*, vol. 60, n° S1, pp. S261-S267, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1365/s10337-004-0295-8>
- [8] F. Svec e Y. Lv, "Advances and recent trends in the field of monolithic columns for chromatography", *Anal. Chem.*, vol. 87, n° 1, pp. 250-273, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1021/ac504059c>

- [9] R. Poupart, D. Grande, B. Carbonnier y B. Le Droumaguet, "Porous polymers and metallic nanoparticles: A hybrid wedding as a robust method toward efficient supported catalytic systems", *Prog. Polym. Sci.*, vol. 96, pp. 21-42, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2019.05.003>
- [10] Z. Li, E. Rodriguez, S. Azaria, A. Pekarek y D. S. Hage, "Affinity monolith chromatography: A review of general principles and applications", *Electrophoresis*, vol. 38, n° 22-23, pp. 2837-2850, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1002/elps.201700101>
- [11] M. R. Gama, F. R. P. Rocha y C. B. G. Bottoli, "Monoliths: Synthetic routes, functionalization and innovative analytical applications", *TrAC - Trends Anal. Chem.*, vol. 115, pp. 39-51, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.03.020>
- [12] L. Terborg, J. C. Masini, M. Lin, K. Lipponen, M. L. Riekolla y F. Svec, "Porous polymer monolithic columns with gold nanoparticles as an intermediate ligand for the separation of proteins in reverse phase-ion exchange mixed mode", *J. Adv. Res.*, vol. 6, n° 3, pp. 441-448, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.09.012>
- [13] A. Aqel, "Using of nanomaterials to enhance the separation efficiency of monolithic columns", *Nanomater. Chromatogr. Curr. Trends Chromatogr. Res. Technol. Tech.*, pp. 299-322, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812792-6.00010-8>
- [14] M. Laura Soriano, M. Zougagh, M. Valcárcel y Á. Ríos, "Analytical Nanoscience and Nanotechnology: Where we are and where we are heading", *Talanta*, vol. 177, pp. 104-121, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.09.012>
- [15] E. J. Carrasco-Correa, G. Ramis-Ramos y J. M. Herrero-Martínez, "Hybrid methacrylate monolithic columns containing magnetic nanoparticles for capillary electrochromatography", *J. Chromatogr. A*, vol. 1385, pp. 77-84, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12393-009-9006-4>
- [16] G. Barbosa-Canovas, *Food Engineering-Volume III*. Washington: EOLSS Publications, 2009.
- [17] J. D. Aguilera-Díaz y A. Parra-Pérez, "Diseño y construcción de un generador de campo magnético con control de intensidad, dirección y frecuencia". Tesis de pregrado. Universidad Santo Tomás de Aquino, Bogotá, Colombia, 2015.
- [18] A. Prieto, J. A. Pereda y O. González, "Opencourseware Electricidad y Magnetismo", Universidad de Cantabria, 2010. Disponible en <https://ocw.unican.es/course/view.php?id=197>
- [19] P. A. Tipler y G. Mosca, "Electricidad y Magnetismo". En *Física para la ciencia y la tecnología*. Barcelona-Bogotá: Reverté. 2005, pp. 878-897.
- [20] J. Saien, H. Bamdadí y S. Daliri, "Liquid-liquid extraction intensification with magnetite nanofluid single drops under oscillating magnetic field", *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 21, pp. 1152-1159, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.03.030>
- [21] I. Ramírez-Jiménez, J. C. Ramos-Gorbeña y S. Tuñoque-Félix, "Influencia del campo magnético variable de onda sinusoidal de (22-52) khz y de 100 miligauss de inducción magnética, sobre el crecimiento de *Lactobacillus plantarum* utilizado como probiótico en alimentos", *Biotempo*, vol. 14, n° 1, pp. 49-55, 2017. DOI: <https://doi.org/10.31381/biotempo.v14i1.838>
- [22] M. Petro, F. Svec y J. M. Fréchet, "Molded continuous poly(styrene-co-divinylbenzene) rod as a separation medium for the very fast separation of polymers Comparison of the chromatographic properties of the monolithic rod with columns packed with porous and non-porous beads in high-performan", *J. Chromatogr. A*, vol. 752, n° 1-2, pp. 59-66, 1996. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(96\)00510-9](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(96)00510-9)
- [23] W. Yang, C., Wang, G., Lu, Z., Sun, J., Zhuang y J. Yang, "Effect of ultrasonic treatment on dispersibility of Fe₃O₄ nanoparticles and synthesis of multi-core Fe₃O₄/SiO₂ core/shell nanoparticles", *J. Mater. Chem.*, vol. 39, pp. 4252-4257, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1039/B505018A>
- [24] Q. Yu, R. N. Dave, C. Zhu, J. A. Quevedo y R. Pfeffer, "Enhanced fluidization of nanoparticles in an oscillating magnetic field", *AIChE J.*, vol. 51, n° 7, pp. 1971-1979, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1002/aic.10479>
- [25] J. R. van Ommen, J. M. Valverde y R. Pfeffer, "Fluidization of nanopowders: A review", *J. Nanoparticle Res.*, vol. 14, n° 3, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11051-012-0737-4>
- [26] J. M. Miranda-Pantoja, *Ingeniería de microondas: técnicas experimentales*. Madrid-Méxic: Prentice Hall, 2002.
- [27] Á. Ríos y M. Zougagh, "Recent advances in magnetic nanomaterials for improving analytical processes", *TrAC – Trends Anal. Chem.*, vol. 84, pp. 72-83, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2016.03.001>
- [28] C. Roig y R. A. Ii, "Validación de un método por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) para la determinación de ivabradina en comprimidos [Validation of a high resolution liquid chromatography method (HPLC) for the determination of ivabradine tablets]", *Mem. Inst. Investig. Cienc. Salud*, vol. 10, n° 2, pp. 63-70, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.333582>
- [29] B. R. Bose, "HPLC Calibration Process Parameters in Terms of System Suitability Test", *Austin Chromatogr.*, vol. 1, n° 2, pp. 1-4, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1080/01483919108049375>
- [30] D. C. Jiles y D. L. Atherton, "Theory of ferromagnetic hysteresis (invited)", *J. Appl. Phys.*, vol. 55, n° 6, pp. 2115-2120, 1984. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.333582>
- [31] R. Dadoo, R. N. Zare, C. Yan y D. S. Anex, "Advances in capillary electrochromatography: Rapid and high-efficiency separations of PAHs", *Anal. Chem.*, vol. 70, n° 22, pp. 4787-4792, 1998. DOI: <https://doi.org/10.1021/ac9803028>

Article citation:

V. M. Dalgo-Flores¹, G. C. Chango-Lescano & J. G. Vera-Luzuriaga. "Influencia de un campo magnético oscilante en columnas poliméricas con nanopartículas magnéticas" *Rev. Colomb. Quím.*, vol. 49, no. 3, pp. 28-35, 2020. DOI: <http://dx.doi.org/10.15446/rcq.v49n3.85900>