

Mejor Tesis: ESCUELA DE QUÍMICA^a**ESTANDARIZACIÓN DE UN MÉTODO RÁPIDO PARA LA DETERMINACIÓN CUANTITATIVA DE YODATO DE POTASIO EN SAL SOLAR (COMÚN)**F. R. Véliz¹ y A. León Gross²

Escuela de Química, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacia, Universidad de San Carlos de Guatemala, Guatemala.

RESUMEN

Se describe el ensayo de cinco técnicas analíticas, adoptadas en su metodología, con el objetivo de implementar un método rápido en la inspección rutinaria de yodo, en muestras de sal solar común, para consumo humano. En el desarrollo de la investigación se experimentaron cinco métodos (cuatro colorimétricos y uno volumétrico) comparándolos con los resultados del Método Oficial, el cual es muy engorroso además de utilizar reactivos tóxicos e inestables. De las cinco metodologías experimentadas, tres mostraron respuesta positiva en la detección y cuantificación del ion yodato, una presentó respuesta aceptable sólo para la detección del yodato y una presentó respuesta negativa. Las muestras de sal solar que se utilizaron para la validación de los métodos fueron obtenidas al azar desde el territorio que corresponde a la ciudad capital de Guatemala. La investigación permitió seleccionar tres metodologías que pueden ser utilizadas como alternativas al Método Oficial y como reactivos, de acuerdo al estudio estadístico, que pueden ser empleadas como base para investigaciones futuras en la implementación de algún método rápido y confiable para el análisis *in situ*; que permitan continuar el programa de monitoreo e inspección de yodo en sal solar (común) y refinada, considerando también que los resultados de yodo en las muestras de sal solar obtenidos por el Método Oficial, demuestran que el 70% no cumplen con la norma de yodo establecida con yodo, lo que revela la necesidad de establecer métodos rápidos y confiables para la inspección.

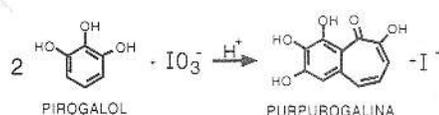
INTRODUCCIÓN

El yodo es uno de los oligoelementos principales para la dieta del ser humano porque participa en la síntesis de las hormonas de la tiroides y es fundamental para muchos procesos bioquímicos. La deficiencia de yodo aumenta de manera significativa el número de mortinatos y de muertes infantiles, afecta las facultades mentales y suele incidir en la pérdida de la audición (1).

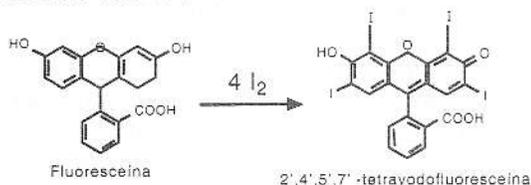
El Instituto de Nutrición de Centroamérica y Panamá (INCAP) y la Organización Panamericana de la Salud (OPS) identificaron en la década de los años cincuenta que la deficiencia de yodo en la población guatemalteca era un problema de salud pública, provocando, dependiendo de la gravedad, desde baja productividad física y mental hasta mortalidad fetal; siendo la enfermedad más común el bocio, reconociéndose por el incremento en el tamaño de la glándula tiroides (2). Por lo anterior, en Guatemala se ordenó en 1954 la fortificación de la sal con yodo por el Decreto 115 el cual cuenta con su respectivo Reglamento. En 1993, las nuevas normas (Acuerdo Gubernativo 496-93) ordenaron la fortificación de sal con yodato de potasio en el intervalo de 30 a 100 mg de yodo por kilogramo de sal (3) con un promedio recomendado de 60 mg de yodo por kilogramo de sal, el cual se mantiene hasta la fecha. Los datos en 1996, proporcionados por la Unidad de Análisis y Protección de Alimentos, y Unidad de Micronutrientes del INCAP, revelan que la deficiencia de yodo en Guatemala es nuevamente un problema de salud pública.

^a Seleccionada como la mejor Tesis de esta Escuela.

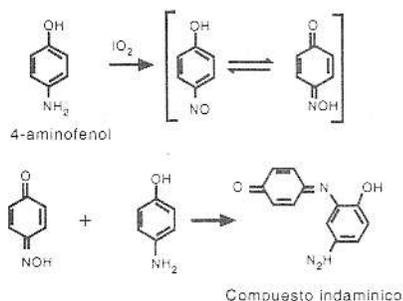
Han sido varios los métodos desarrollados para la determinación cualitativa y cuantitativa de yodato de potasio, se mencionan los más importantes: Gottlieb hizo reaccionar pirogalol con yodato en medio ácido, produciendo purpurogalina. El análisis se produce por apareamiento de una coloración rosada a roja dependiendo de la concentración del ion yodato (4).



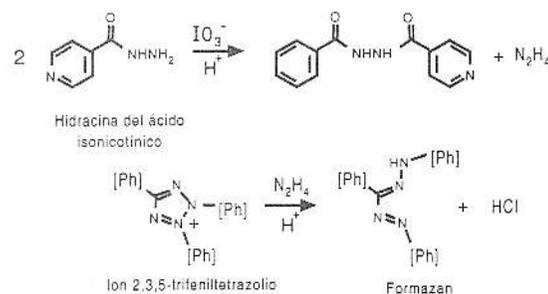
Frehden y Huang en 1939, informaron que la fluoresceína provee una reacción específica en medio neutro para bromo, yodo y cloro (tetrayodofluoresceína) (5). El análisis reportado es únicamente cualitativo.



En 1955, Feigl publica un artículo en el cual describe el análisis de yoduro por conversión a yodato y luego la cuantificación de este último. Este análisis es la base del método oficial proporcionado por el AOAC, adoptado por COGUANOR para la determinación de yodo en sal común y refinada, utilizando tiosulfato de sodio como solución titulante (6). En 1964, Fuchs, Jungreis y Ben-Dor descubren que el ion yodato oxida el 4-aminofenol produciendo un compuesto azul violeta, probablemente un colorante indaminico. Cloratos y bromatos no interfieren en la reacción (7).



En ese mismo año (1964) Hashmi, Anmad y Rashid reportan un método colorimétrico para la determinación de yodatos utilizando inicialmente hidrazina del ácido isonicotínico y posteriormente cloruro del 2,3,5-trifeniltetrazolio, que en mezcla equimolar en ácido clorhídrico diluido, con el ion yodato a temperatura ambiente produce un color rosado debido al formazan.



MATERIALES

Reactivos:

HCl 1.0 N, 0.1 N.

H_2SO_4 2N

Agua de Bromo

Fenol 5% (p/v)

Clorhidrato de p-aminofenol 0.2% (p/v)

Pirogalol 5% (p/v)

Hidrazina del ácido isonicotínico 0.2% (p/v)

Cloruro de 2,3,5-trifeniltetrazolio 0.2% (p/v)

Fluoresceína 1% (p/v)

Yoduro de potasio 10% (p/v)

Sulfito de sodio 1% (p/v)

Tiosulfato de sodio 0.1 N, 0.005N.

Nitrato de níquel 0.0004 M

Tiocianato de potasio 0.002 M

EDTA 0.0004 M.

Nitrato de zinc 0.00002 M.

Dicromato de potasio 0.1000 N.

Naranja de metilo (indicador)

Almidón 1% (p/v)

Anaranjado de xilenol (indicador)

Solución tampón de Fosfatos (7.11, 1.0 M)

Solución tampón de Acetatos (5.5, 1.0M)

Equipo y Cristalería:

Espectrofotómetro UV-Vis Cary 50, marca Varian.

Anmad y
para la
ialmente
ormente
mezcla
el ion
un color

utilizando celdas de cuarzo de 10 mm de longitud. Balanza analítica (± 0.1 mg), estufa con agitador magnético, balones aforados de 100, 250, 500 y 1000 mL, vasos de precipitar de 50, 100, 250, 600, 1000 y 2000 mL, bureta de 25.00 mL, embudo Buchner, embudos de vidrio, frascos de yodo de 250 mL, erlenmeyer de 250 mL, kitazato de 500 mL, pipetas volumétricas de 1, 2, 5, 10, 15, 25 y 50 mL, probetas de 10, 25, 50, 100 y 250 mL, tubos de ensayo, varillas de agitación, papel filtro y bulbos de hule.

PROCEDIMIENTO

Metodología General: Se prepararon soluciones patrón de KIO_3 . Se validaron los métodos de trabajo bajo estudio al nivel de laboratorio. Se determinó la concentración de yodo en 10 muestras de sal común seleccionadas aleatoriamente dentro de la ciudad capital de Guatemala) con el método oficial y los métodos de trabajo bajo estudio y por último se evaluó cada método utilizado. Para la validación se emplearon las siguientes pruebas de significación: Coeficiente de Correlación de Concordancia y el Coeficiente de Correlación Ordinal de Spearman. Los parámetros de interpretación analítica evaluados fueron: precisión, exactitud, especificidad, linealidad, rango, límite de detección y límite de cuantificación.

Preparación de soluciones patrón de yodato de potasio: Se elaboraron soluciones de KIO_3 con concentraciones desde 84.3 hasta 675 $\mu\text{g/mL}$, de tal manera que tomando una alícuota de 15.0 mL de estas soluciones equivalen a tomar 10.0 gramos de muestras de sal con concentraciones desde 15.0 hasta 120.0 ppm de yodo, respectivamente. En un erlenmeyer de 250 mL se agregó los 15.0 mL de solución patrón, 35 mL de agua desionizada y se añadió 10.0 gramos de NaCl (comercial sin yodo) para mantener las mismas condiciones y principalmente el efecto salino. Estas soluciones fueron utilizadas para elaborar curva de calibración para todos los métodos.

Método Oficial: Se disuelven 50 gramos de muestra en agua desmineralizada, se diluyen a 250 mL en matraz aforado y se filtra la solución hasta que esté completamente limpia. Se transfieren 50 mL de esta

solución a un erlenmeyer de 250 mL de capacidad. Se neutraliza la solución con ácido sulfúrico 2 N usando naranja de metilo como indicador. Empleando una bureta se agrega luego gota a gota agua de bromo en cantidades equivalentes a 20 mg de bromo, después de pocos minutos se destruye gran porción de bromo libre remanente mediante la adición, también gota a gota, de una solución de sulfito de sodio al 1% p/v, agitando constantemente hasta que quede solo una ligera coloración amarilla. Se lavan interiormente las paredes del cuello y las laterales del erlenmeyer con agua destilada y se completa la eliminación del bromo por la adición de 1 ó 2 gotas de solución de fenol al 5% p/v. Después de agregar 1 mL de ácido sulfúrico 2 N y 5 mL de solución de yoduro de potasio al 10% p/v, titular entonces el yodo liberado con la solución indicadora de almidón 1%, cuando se acerque el punto final. La correcta determinación con un blanco sobre la calidad de los reactivos se hace con una o más determinaciones como control, usando 50 mL de solución de cloruro de sodio al 20%, grado reactivo, al cual se le agregan cantidades apropiadas de solución de yoduro de potasio como control. 1 mL de tiosulfato de sodio es igual a 0.1058 mg de yodo (I) y 0.1384 mg de yoduro de potasio (KI) (31). Se calculan las ppm de sal como:

$$\text{ppm de I} = \frac{21150.67 V_1 \cdot C_1}{G_{\text{sal}}}$$

Donde: V_1 es el volumen de solución de tiosulfato de sodio gastados en la valoración; C_1 es la concentración de tiosulfato de sodio empleada y G_{sal} son los gramos de muestra utilizados en el análisis (usualmente se utilizan 10 gramos) (8).

Método de 4-aminofenol: Se pesan 10 gramos de muestra y se disuelven en 50 mL de agua desionizada, se filtra y se mezcla con 1 mL de una solución acuosa al 5% (p/v) de clorhidrato de p-aminofenol en un vaso de precipitados de 100 mL. Si el yodato está presente una coloración violeta aparecerá en unos pocos minutos. se determina la concentración de yodo leyendo, después de 30 minutos, la absorbancia en un espectrofotómetro a 550 nm. También se puede utilizar un comparador visual³, construido con

varian.

³ Comparador visual: Tabla que contiene diferentes tonalidades del color correspondientes al producto coloreado asociadas a una concentración de yodo.

soluciones patrón de yodato de potasio que contiene cloruro de sodio al 20% (p/v) empleando la misma metodología. Alternativamente se puede utilizar la ecuación cinética de la reacción para cuantificar yodo agregando almidón al 1%. Tomando el tiempo de aparición del color del complejo yodo-almidón.

Método del Pirogalol: Se pesan 10 gramos de muestra y se disuelven en 50 mL de agua desionizada, se filtra y se añade 0.5 mL de la solución reactivo de pirogalol aforando a 100 mL, mezclar y dejar reposar por 10 minutos. Medir su absorción a 300 nm. También puede utilizarse un comparador visual construido con soluciones patrón de yodato de potasio que contiene cloruro de sodio al 20% (p/v) empleando la misma metodología.

Método de H.A.R.A.⁴ Se pesan 10 gramos de muestra y se disuelven en 50 mL de agua desionizada, se filtra y el pH de la solución es ajustado entre 1.6 – 1.7 con HCl 0.1 N. Se añade 1 mL de la solución de hidrazida del ácido isonicotínico al 0.2% p/v y 1 mL de cloruro de 2,3,5-trifeniltetrazolio. El volumen es llevado a 100 mL con agua destilada, la mezcla se deja por 10 minutos a temperatura ambiente (25°C) y luego se lee la absorbancia a 580 nm. Se puede utilizar un comparador visual construido con soluciones patrón de yodato de potasio que contiene cloruro de sodio al 20% (p/v) empleando la misma metodología.

Método de Fluoresceína: Se pesan 10 gramos de muestra y se disuelven en 50 mL de agua desionizada, se filtra y se añade 1 mL de solución de yoduro de potasio al 10% p/v y 1 mL de solución de ácido clorhídrico 1.0 N. Se agita hasta que se homogeniza la mezcla. Se adicionan 2 mL de solución buffer de fosfatos y 1 mL de solución de fluoresceína al 1%. Se espera un minuto y se compara el color de la mezcla resultante contra una curva de calibración o un comparador visual.

Método Tiocianato-complejométrico: Se pesan 10 gramos de muestra y se disuelven en 50 mL de agua desionizada, se filtra y se agregan 5 mL de solución de nitrato de níquel 0.0004 M medidos con pipeta

volumétrica, 5 mL de solución de tiocianato de potasio 0.002 M, 5 mL de solución tampón de acetatos y 1 mL de solución de tiosulfato de sodio 0.1 M. Agitar hasta homogeneizar. Luego adicionar 5 mL de solución de EDTA 0.0004 M y 3 gotas de anaranjado de xilenol. Titular con solución de nitrato de zinc 0.00002 M, agitar continuamente hasta que vire el indicador de amarillo hasta rojo-violeta. Calcular las ppm de sal como: $\text{ppm de I} = 60914.54 V_{Zn} \cdot C_{Zn}$. Donde V_{Zn} , es el volumen de solución de nitrato de zinc 0.00002 M (C_{Zn}) utilizado. Si las concentraciones de las soluciones de nitrato de níquel o de EDTA no son exactamente las indicadas anteriormente (como normalmente ocurre), utilizar: $\text{ppm de I} = 102729.6 [(V_{Zn} \cdot C_{Zn}) - (V_{Ni} \cdot C_{Ni}) + (V_{EDTA} \cdot C_{EDTA})]$. Donde V_{Zn} , es el volumen de solución de nitrato de zinc; C_{Zn} , la concentración de la solución de nitrato de zinc; V_{Ni} , es el volumen de solución de nitrato de níquel (generalmente 5 mL); C_{Ni} , la concentración de la solución de nitrato de níquel; V_{EDTA} , es el volumen de solución de EDTA (generalmente 5 mL); C_{EDTA} , la concentración de la solución de EDTA. La fórmula anterior funciona sólo si los gramos de muestra pesados para el análisis son 50.0 gramos, disueltos en 250.0 mL y tomando una alícuota de 50.0 mL de dicha solución.

RESULTADOS:

Método Oficial:

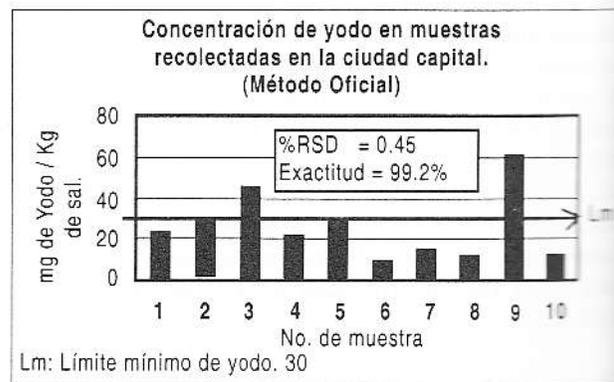


Fig. 1. Las muestras de sal, recolectadas en la ciudad capital de Guatemala, fueron analizadas por el Método Oficial (COGUANON 34024, 25 y 26). Evaluando además la precisión (%RSD) como porcentaje de desviación estándar relativa y la exactitud.

4. H.A.R.A., son las iniciales de los apellidos de los autores del método original: Hashimi, Ahmad, Rashid y Azam.

Método de 4-aminofenol:

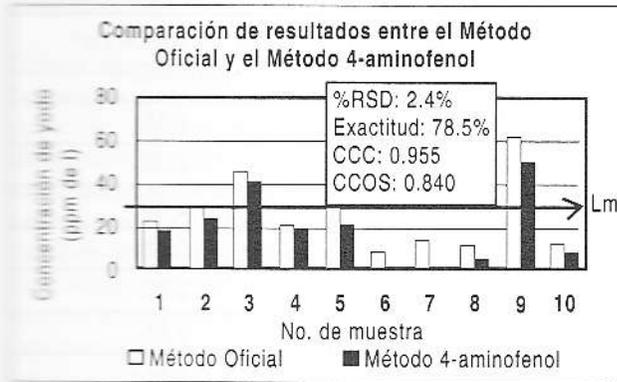


Fig. 2. CCC: Coeficiente de Correlación de Concordancia. CCOS: Coeficiente de Correlación Ordinal de Spearman, cuando el valor de los coeficientes de Correlación sobrepase ciertos valores (0.75 y 0.85 respectivamente) indican que no existe diferencia significativa entre un método y otro.

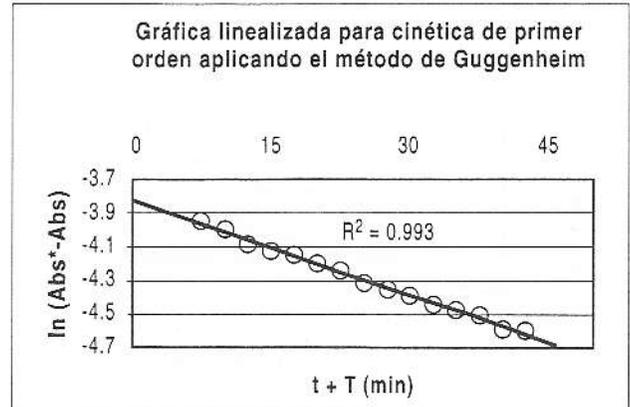


Fig. 4. Gráfica que indica que la reacción en el método de 4-aminofenol es de primer orden con respecto al ion yodato. Presenta una constante de velocidad de 0.0185 min⁻¹.

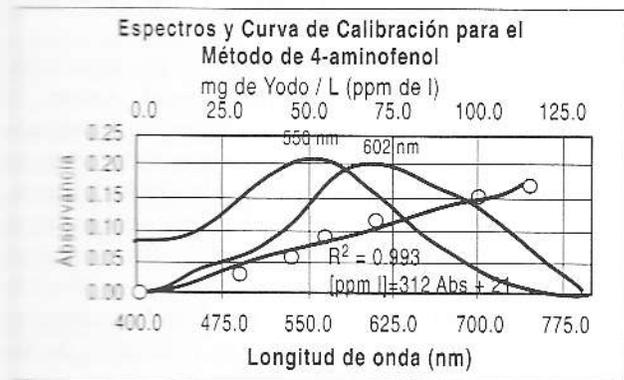


Fig. 3. Espectro de absorción en la región visible: 550 nm, compuesto coloreado (desconocido); 602 nm, complejo almidón-yodo. Además se observa la curva de calibración de concentración [yodo] vs. absorbancia con R² = 0.993.

Método de Pirogalol

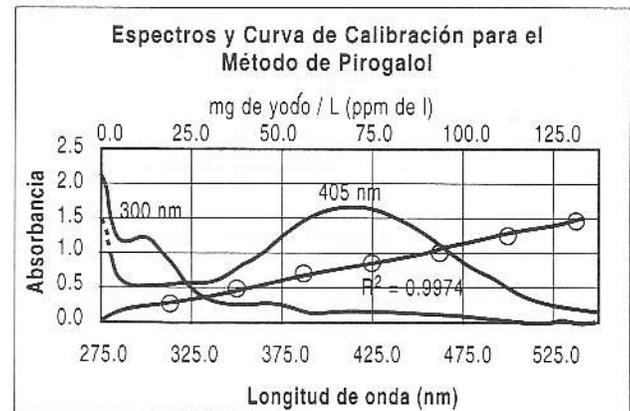


Fig. 5. Espectro de absorción en la región UV-Vis: 405 nm, purpurogalina; 300 nm, compuesto quinona. Además se observa la curva de calibración con R² = 0.9987. CCC = 0.9178, CCOS = 0.9818.

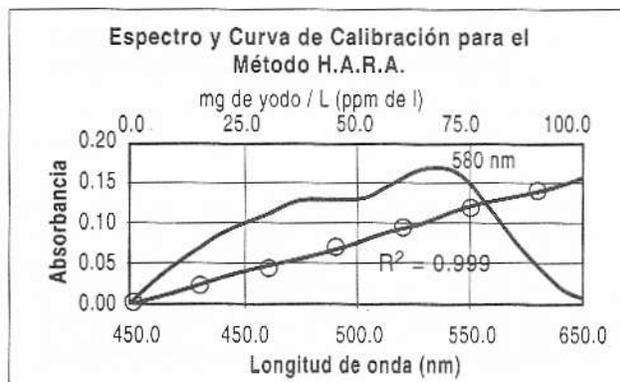
Método H.A.R.A.:

Fig. 6. Espectro de absorción en la región Visible: 580, formazan. Además se observa la curva de calibración de conc. de yodo vs. absorbancia con $R^2 = 0.999$. CCC = 0.9839; CCOS = 0.9818.

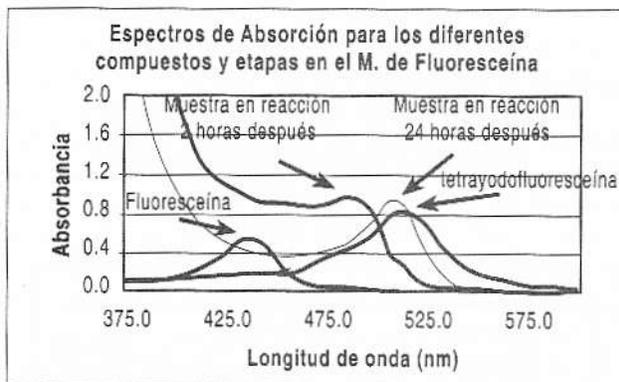
Método de Fluorescencia:

Fig. 7. Gráfica en la que se observan los espectros de absorción en la región visible de los diferentes compuestos formados en el método de la Fluorescencia.

Método Tiocianato - Complejométrico:

Conc. de I (en ppm de I)	mL de sol. de Zn^{+2} (0.000499 F)
Blanco 1	2.55
Blanco 2	2.30
15.0	2.50
30.0	2.55
40.0	2.35
50.0	2.55
60.0	2.55
70.0	2.40
90.0	2.75
100	2.30
120	2.45

Fig. 8. Tabla que relaciona concentraciones de yodo de soluciones patrón vs. mL gastados de solución de zinc (II) en la titulación.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Método de 4-aminofenol: Las curvas de calibración demuestran una respuesta lineal entre la concentración del yodo y la absorbancia. El método instrumental es muy sensible, ya que detecta desde 4.6 ppm de yodo y es cuantificable desde 5.8 ppm, con una precisión de $\pm 3\%$. El rango se encuentra desde 10 hasta 120 ppm de yodo. Sin embargo utilizando el comparador visual se reduce de 30 a 120 ppm con intervalos de 15 ppm, empleando recipientes con trayecto óptico de 5 cm. Los resultados de las pruebas de significación indican que no existe evidencia de error sistemático entre los métodos de 4-aminofenol y el Oficial. No se sabe con certeza cual es el producto final de la reacción que produce una coloración que va de azul a morada, se cree que es un compuesto indamínico. La cinética estudiada demuestra que la reacción es de primer orden con respecto al ion yodato. Otra forma de seguir la reacción es adicionando almidón como indicador ya que el producto final del yodato es yodo molecular. Se observó que la intensidad del color del complejo yodo-almidón es dependiente de la concentración de yodo dentro de una margen de 60 a 120 ppm de yodo,

por lo que es probable utilizar esta propiedad para desarrollar un comparador visual.

Método del Pirogalol: Las curvas de calibración elaboradas presenta alta linealidad. Evaluando el límite de detección y cuantificación: Por la vía instrumental se observa que el método es sensible, al poder detectar desde 3 ppm de yodo y cuantificar desde 9 ppm. Por otro lado, utilizando un comparador visual es difícil detectar debajo de 15 ppm, así como diferenciar entre 30 y 40 ppm debido a que el color desarrollado por la reacción en la solución es amarillo y sus tonalidades similares son difíciles de distinguir por el ojo humano. El rango utilizado por la vía instrumental es desde 9 ppm hasta 120 ppm de yodo. Si se utiliza el comparador visual, el rango es de 15 ppm hasta 120 ppm de yodo con intervalos de 30 ppm. El pirogalol es altamente específico para reacción con el ion yodato en las condiciones experimentadas. Los datos obtenidos en las pruebas de significación indican que este método no presenta diferencia frente al método Oficial. La reacción se produce cuando dos moléculas de pirogalol interactúan con el ion yodato en medio ácido, produciendo purpurogalina, pero a concentraciones bajas se observa un color anaranjado, que continúa oxidándose a una sustancia no identificada tipo quinona muy estable que se relaciona con un color amarillo. La purpurogalina tiene una máxima de absorción de 420 nm que decae en los primeros treinta segundos a partir de la mezcla final, dando lugar al apareamiento del compuesto final a 100 nm.

Método H.A.R.A.: Las curvas de calibración elaboradas presentan una buena tendencia lineal ($R^2: 0.9999$) en un rango de 0 a 90 ppm de yodo. Usando el comparador visual, la determinación se vuelve limitada y se puede detectar desde 15 hasta 75 ppm de yodo, utilizando recipientes con capacidad de 100 ml, con una trayectoria óptica de 5 cm. Arriba de 75 ppm de Y es difícil diferenciar las tonalidades de las soluciones debido a la fatiga visual. Experimentalmente no existe evidencia de que el método tenga interferencias. Según la literatura el ion bromato puede producir la misma reacción a 60°C por ese motivo se debe trabajar a temperatura ambiente. Las pruebas de significación indican que el método H.A.R.A. no evidencia error sistemático en la evaluación de la

reproducibilidad frente al método Oficial. Para que los resultados sean reproducibles es importante trabajar en condiciones de pH y temperatura específicas. En este método el pH se trabajó entre 1.6 y 1.7; y la temperatura entre 23 – 27°C.

Método de la Fluoresceína: El método original empleado utiliza fluoresceína sódica para la determinación de halógenos moleculares. Se trabajó en medio ácido y exceso de yoduro de potasio que reaccionaría con el ion yodato para producir la tetrayodofluoresceína, que es un compuesto de color rojo. Los resultados indican que la reacción no es cuantitativa y que la yodación de la fluoresceína requiere de mucho tiempo para llegar al producto mencionado. Pasa inicialmente por el intermediario, la diyodofluoresceína, hasta que finalmente después de 24 horas se observa el compuesto final.

Método Tiocianato – Complejométrico: Se observa claramente que el ion yodato no reacciona con el ion tiocianato. Las razones principales son: pH, efecto salino y las concentraciones tan bajas que se trabajan las especies reaccionantes. No se observa un punto final muy claro sino que pasa por una serie de tonalidades anaranjadas y rojizas.

Consideraciones finales: los métodos de Pirogalol y H.A.R.A. son los que mejor respuesta presentan para la determinación de yodo. De las cinco metodologías experimentadas, tres presentaron respuesta positiva para la detección y cuantificación de yodato (método de 4-aminofenol, Pirogalol y HARA); uno presentó respuesta positiva sólo para la detección de yodato (método de la fluoresceína); y el último no presentó respuesta alguna (método tiocianato – complejométrico). Los métodos 4-aminofenol, Pirogalol y H.A.R.A. pueden utilizarse como métodos alternos al método Oficial o también pueden utilizarse como métodos preliminares semi-cuantitativos haciendo uso de un comparador visual. Por otro lado se determinó la concentración de yodo por el método oficial en muestras de sal común recolectadas aleatoriamente dentro de la ciudad de Guatemala, donde se observa que el 70% no cumple con la norma vigente sobre la fortificación de yodo (COGUANOR 34024, 25 y 26), por lo que se debe de aumentar, urgentemente, el control del programa de fortificación de la sal con yodo (KIO_3).

LITERATURA CITADA

- (1) SANGHVI, Tina G. Nutrientes Vitales. "Hierro, Yodo y Vitamina A al Servicio de la Vida y la Salud y la Productividad". 1994, pp 9-10.
- (2) NOGUERA, Arnulfo. "Programa de Fortificación de Sal con Yodo en Centroamérica: Lecciones Aprendidas". Notas Técnicas, INCAP. 1995.
- (3) DARY, Omar; BOY, Erick. "Situación del Programa de Fortificación de Sal con Yodo en Guatemala Durante 1995 - 96". Unidad de Análisis y Protección de Alimentos y Unidad de Micronutrientes, INCAP. Guatemala, 1997. pp 1-6.
- (4) GOTTLIEB, A.L. *Chem. Abstract*, 32(1938)4469-(5).
- (5) FREHDEN, O.: HUANG, C. *Mikrochem. ver. Mikrochim. Acta*, 26(1939)41.
- (6) FEIGL, F. *Anal. Chem.*, 27(1955)1318.
- (7) FIEGL, Anger. "Spot Test in Inorganic Analysis". Edition 6th. Ed Elsevier Holland 1972, pp 143 - 146; 249 - 257.
- (8) Official Methods of Analysis of AOAC. Ed. 16th. Volume II. Published by AOAC International. Washington, USA. 1995. (Chapter 11) pp 31.
- (9) HASHMI, M.H. et al. *J. Anal. Chem.*, 36(1964)2028.

Todas las metodologías estudiadas y evaluadas fueron modificadas de sus contextos originales los cuales fueron extraídos de los siguientes documentos: inciso (4) para el Pirogalol, inciso (7) para los métodos de 4-aminofenol y Fluoresceína e inciso (9) para el método de H.A.R.A.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco de manera profunda a los miembros de los departamentos de Análisis Inorgánico y Físicoquímica de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacia, USAC, por su incondicional apoyo a la realización del presente trabajo. Especialmente deseo agradecer a mi asesor de tesis M.Sc. Adolfo León por su dedicación a la investigación así como el enorme esfuerzo y permanente apoyo que me brindó a lo largo de mi carrera.