

Determinación de iones y compuestos fenólicos con sensores potenciométricos y biosensor voltamperométrico

Autora principal

María de los Ángeles Arada Pérez¹.

Otros autores

Yazdani-Pedram², Leandro León Duharte¹, Yoanys Pacheco Ramírez¹, Maivelis Cardona³, Lianet Aguilera Dominguez⁴.

Colaboradores

Profesor Titular. Santiago Landasury Yáñez¹, Dra.C. Josefina Calvo Quintana⁵, Dr.C. Deivy Wisón Massó¹, MSc. Ángel Fernández-Heredia¹, Dr.C. Lucio Angnes⁶, Dr.C. Salvador Alegret⁷, Dr.C. Manel del Valle⁷, Dr.C. Santiago Vicente Luís Lafuente⁸, Dra.C. Belén Altava⁸, Dr.C. Francisco Galindo⁸, José de Jesús Pérez Saavedra⁹, O. Arias-de Fuentes¹⁰, Dra. Cecilia Jiménez¹¹.

Entidad ejecutora principal

¹Departamento de Química. Facultad de Ciencias Naturales y Exactas. Universidad de Oriente. Santiago de Cuba, Cuba.

Entidades participantes

²Departamento de Química Física y Orgánica, Facultad de Química y Ciencias Farmacéuticas. Universidad de Chile.

³Oficina del Historiador de la Ciudad. Santiago de Cuba.

⁴Laboratorio de Minerales. Empresa Geominera Oriente. Santiago de Cuba.

⁵Universidad de Torvegata. Italia.

⁶Instituto de Química, Universidad de São Paulo (USP), São Paulo, Brazil.

⁷Grupo de Sensores y Biosensores. Dpto. Química. Universidad Autónoma de Barcelona. Bellaterra, Catalana. España.

⁸UJI. Departamento de Química Inorgánica y Orgánica. Castelló de la Plana. Castellón. España.

⁹Facultad de Estudios Superiores Cautitlán. Universidad Nacional. Autónoma de México.

¹⁰Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (IMRE), Universidad de la Habana.

¹¹Centro Nacional de Microelectrónica de Barcelona, España.

Autor para correspondencia

Dra. C. María de los Ángeles Arada Pérez.

Departamento de Química, Facultad de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Oriente.

Patricio Lumumba S/N. 90500. Altos Quintero. Santiago de Cuba. Cuba.

Correo electrónico: may@cnt.uo.edu.cu

Resumen

Los resultados que se presentan en esta propuesta son obtenidos de la construcción y caracterización de 22 sensores potenciométricos, capaces de reconocer iones como el nitrato, cobre, plata, plomo, cloruro y un biosensor que fue obtenido a partir de la enzima polifenol oxidasa que permite reconocer compuestos fenólicos, tales como: ácido salicílico, catecol, ácido caféico; a través del método de análisis voltamperométrico. El aporte principal de la misma está en la contribución en el campo de los electrodos selectivos al hacer una caracterización muy completa de los parámetros de interés para membranas líquidas selectivas con plastificantes - ionóforos, no reportados anteriormente en la literatura especializada para los iones de interés, por lo que es novedosa, valiosa a la comunidad científica y contribuye al conocimiento científico. Los resultados de esta propuesta se enmarcan en el periodo 2003-2015 y avalados por 22 publicaciones (12 del grupo I y 10 del grupo II); 9 tesis defendidas exitosamente (una de doctorado, dos de maestrías y seis diplomados); 1 tesis de maestría que se defenderá en diciembre de 2015; 5 proyectos (3 internacionales y 2 nacionales); varios premios y reconocimientos, entre ellos el Premio Nacional de Química (2014). Además, este trabajo ha contribuido esencialmente al pregrado (trabajos de tesis de licenciatura y de Química Experimental I y II).

Comunicación corta

La detección en laboratorios químicos de posibles contaminantes en muestras diversas (agua, alimentos, etc.) responde a uno de los retos de la química contemporánea. Disponer de dispositivos que permitan lograr la determinación de estos por métodos económicos, rápidos y fiables como lo son el uso de sensores y biosensores viabiliza el poder conocer cómo se mueven los índices de estos y poder tomar medidas tempranamente para minimizar los efectos negativos^{1,2} que los mismos pudieran ocasionar.

Los electrodos selectivos³⁻⁷ a iones así como los biosensores⁸ cada día son más empleados y estudiados por las grandes ventajas que representan, al poder ser empleado con equipos económicos, como lo son los potenciómetros, con el empleo de sensores y los métodos voltamperométricos, haciendo uso de los biosensores.

Los sensores potenciométricos (ESIs) de este resultado, fueron construidos con diferentes ionóforos⁹⁻¹³ y plastificantes en una matriz de PVC; las membranas líquidas obtenidas fueron caracterizadas teóricamente y evaluadas sus características de respuesta a diferentes iones de interés tanto ambiental como industrial. Entre los iones estudiados y reconocidos por membranas selectivas construidas y caracterizadas están: plomo⁹, plata^{11,14}, nitrato^{10,13,17-21}, cobre¹⁵ y cloruro^{12,16}.

Los resultados más importantes pueden resumirse en:

Fue empleada la 5 - (4-dimetilamino) bencilideno Rodanina como ionóforo para sensor a plata^{11,14}, el electrodo de membrana líquida sobre un soporte conductor, mostró un comportamiento nernstiano en un rango de concentraciones muy amplio, con límites de detección de $9,77 \times 10^{-7}$ mol/dm³. El electrodo manifestó una respuesta rápida y buena selectividad y un tiempo de vida de dos meses. Su comportamiento en muestras reales fue bueno, se empleo en el análisis de vitamina B1.

Fue construido un biosensor²² electroquímico, con la relación grafito (50 % w/w), Araldita-endurecedor (35 %, w/w) con resistencia $\leq 2 \text{ K}\Omega$, empleando la enzima polifenol oxidasa (PPO) para la determinación de compuestos fenólico. La enzima fue obtenida de Archontophoenix Cunninghamiana. En la Tabla 1 se puede observar los parámetros evaluados en la optimización del biosensor. El biosensor mostró un rango de linealidad de 1×10^{-3} a 1×10^{-4} mol/dm³ y un límite de detección de 1×10^{-4} mol/dm³. El pH óptimo resultó ser 6,7 en un medio buffer de fosfato. El tiempo de vida del biosensor fue de un mes, guardado en solución de buffer fosfato 0,1 mol/dm³ a temperatura ambiente. El mismo fue aplicado en la determinación de ácido caféico y ácido salicílico.

Tabla 1: Optimización de los parámetros de trabajo del biosensor

Parámetros	Rango estudiado	Valor Optimo
pH	2,0 -7,0	6,7
Volumen de Inyección (μL)	50 – 300	200
Potencial de Registro	- 0,1 – 0,5	- 0,4
Corriente de flujo (mL min^{-1})	2,3	2,3

Fueron sintetizadas y caracterizadas dos bis tioureas⁹ (1,3 bis (N'- benzoiltiourea) benceno y la 1,3 - bis N'-furoiltiourea) benceno)), empleadas como inóforo en ESIs a plomo sobre un contacto solido epoxy-grafito. Los electrodos mostraron sensibilidad, estabilidad y pendientes nernstianas en un amplio rango de concentración, con tiempo de respuestas cortos (14 s) y tiempos de vida de 10 y 14 meses respectivamente. Se demostró que los grupos funcionales furoil y benzoil son los responsables del tiempo de

vida y la selectividad de las membranas sensoras. Fueron aplicadas en la determinación de plomo en muestras reales.

Electrodos selectivos a nitrato²³ y cloruro^{12,16} fueron obtenidos a partir del 2- [5-(4-nitrofenil) furil]-4,5-difenil imidazol, empleado como inóforo una vez sintetizado y caracterizado. El ESI a nitrato con el plastificante dioctilftalato (DOP) en PVC mostró pendiente de $-63,97 \text{ mV.déc}^{-1}$, con un límite práctico de detección de $2,0749 \times 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$, con un tiempo de respuesta menos a 20 s. El ion iodato resultó interferente en la determinación de nitrato.

El ESI a cloruro con el plastificante bis(2-etilhexilo) en una matriz de PVC, mostró una rápida respuesta en un rango de concentración de 10^{-6} a 10^{-2} mol/dm^3 y pendiente nernstiana. El ESI fue aplicado como electrodo indicador en valoración potenciométrica de iones plata con cloruro de sodio en prácticas docentes.

Fueron desarrollados 16 sensores a nitratos^{10,13,17-21,23,24}, a partir de las sales cuaternarias de amonio: nitrato de tetradecil amonio (NTDA) y cloruro de trioctilmetil amonio (CITOMA), con ocho plastificantes en calidad de disolventes mediadores. Todas las membranas mostraron pendientes nernstiana, con respuestas rápidas, se estudiaron sus comportamientos de respuestas con las características físico-químicas de los plastificantes empleados. Se evaluó el tiempo de vida de la membrana en función de la constante dieléctrica del plastificante empleado en cada caso. Se determinaron los coeficientes de selectividad para más de diez iones de interés. Algunos fueron aplicados a muestras reales.

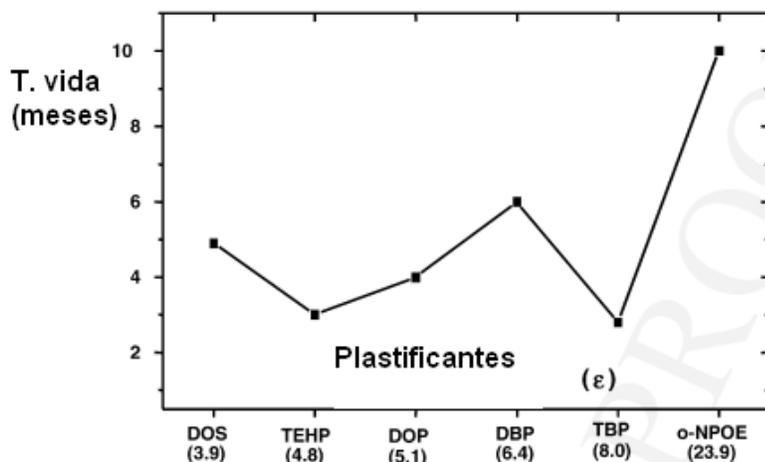


Figura 1: Tiempo de vida de los sensores a nitrato con la sal NTDA, en función de la constante dieléctrica de los plastificantes.

Fue construido y evaluado un electrodo selectivo a cobre^{15,25}, empleando el DOP como plastificante en una matriz de PVC sobre un soporte. El electrodo mostró muy buenas características de respuesta a cobre, no así a plomo ni a cadmio, con pendiente nernstiana de $29,34 \pm 0,6 \text{ mV.déc}^{-1}$ y límites de detección en el orden de 10^{-7} mol/dm^3 ; no viéndose afectada su respuesta en el rango de 8-10, con un tiempo de respuesta de

20 s y un tiempo de vida de 20 días. Fueron evaluadas las respuestas al ion primario en presencia de plomo, cadmio, potasio, zinc, sodio y plata.

Todos los sensores potenciométricos construidos y evaluados con ionóforos novedosos, mostraron respuestas nernstianas a su ión primario, con rápidos tiempos de respuestas en un amplio intervalo de concentraciones. Mostrando respuestas similares a sus homólogos comerciales y en algunos casos superiores a estos. El biosensor construido mostró muy buenas características de respuestas en la determinación de compuestos fenólicos.

Bibliografías

1. K. Rajeshwar, J. G. Ibanez. Environmental Electrochemistry: Fundamentals and Applications in Pollution Sensors and Abatement, Elsevier Science & Technology Books.1997. ISBN: 0125762607.
2. H. Scheinberg. A. G. Morell, inorganic Biochemistry, Elsevier, Amsterdam. 1973.
3. A. Ceresa, A. Radu, S. Peper, E. Bakker, E. Pretsch, *Anal. Chem.*, 74 (2002) 4027.
4. Shenggang Sang, Chunwei Yu, Na Li, Yuxiang Ji, Jun Zhang. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7 (2012) 3306 – 3313.
5. L. Pérez Marín *et al.*, International Journal of Quantum Chemistry. (2000) 1-14.
6. E. Bakker, E. Pretsch, *Anal. Chem.* 24 (2005) 199–207.
7. IUPAC "Compendium of Analytical Nomenclature". Oxford, Pergamon Press. (1978)168 – 173.
8. M. Santhiago, I. Cruz Vieira. *Sens. Actuators B* (2007) 279-285.
9. D. Wilson, M. de los A Arada, S. Alegret, M. del Valle, J. Hazard. *Mate.* 181(1-3), (2010) 140-146.
10. M. de los A. Arada Pérez, L. Pérez Marín, J. Calvo Quintana, M. Yazdani-Pedram, *Sens. Actuators B: Chem.* 89,3, (2003) 262-268.
11. María de los A. Arada Pérez Afinidad LXVII, 545 (2010) 61-64.
12. M. de los Á Arada Pérez.; .; S. V. Luis.; B. Altava and F. Galindo. *Revista Cubana de Química.* 27, 2, (2015) 119-130.
13. M. de los Ángeles Arada Pérez, I. Cortés Nodarse, M. Yazdani-Pedram, José Jesús Pérez Saavedra. *Revista Cubana de Química.* Vol XV, No 3, (2003) 36-43.
14. María de los A. Arada Pérez. *Revista Afinidad.* LXVII, 545, 61-64,2010.
15. M. de los Ángeles Arada, M. Yazdani. *J. Chil. Chem. Soc.* 55, 3, (2010) 283-285.
16. M. de los A. Arada Pérez, M. Yazdani-Pedram.*J. Chil. Chem. Soc.* 58,3, (2013) 1842-1843.
17. María de los A. Arada Pérez. *Revista Afinidad.* LXI, 509, (2004) 59-64.
18. M. de los A. Arada Pérez. M. Yazdani-Pedram. *Revista Afinidad.* LX 60, 505, (2003) 262-266.
19. M. de los A. Arada Pérez, M. Yazdani-Pedram. *J. Chil. Chem. Soc.*, 58, 1, (2013) 1415-1418.

19. M. de los Ángeles Arada Pérez, M. Yazdani-Pedram. J. Chil. Chem. Soc. 49, 3, (2004) 227-230.
20. M. de los A. Arada Pérez, I. Cortes Nodarse, M. Yazdani-Pedram. J. Chil. Chem. Soc. 49,1, (2004) 31-34.
21. M. de los Á. Arada Pérez, F. S. Felix and L. Angnes. Revista Afinidad. LXVI, 544, (2009) 488-492.
22. M. de los A. Arada Pérez, M. Yazdani-Pedram, A. Cascaret Carmenati y A. Ferrer. Revista Cubana de Química. XV, 2, (2003) 89-94.
23. M. de los A. Arada Pérez. Revista Cubana de Química. 23,1, (2011) 5-8.
24. M. de los Ángeles Arada, M. Yazdani. J. Chil. Chem. Soc. 55, 3, (2010) 283-285.