

Desarrollo de electrodos selectivos a iones Pb(II) basados en aroiltiureas

Autoría principal

Ana rosa Lazo Fraga¹

Otros autores

Alicia Marcelina Díaz García², Francesco Punzo³, Juan Jiménez Chacón¹, Dra. Ana María Plutín Stéves², Marcia Bustamante Sánchez¹, Aimee Vasconselos Pacheco.

Colaboradores

María de los A. Arada Pérez⁵, Josefina Calvo Quintana⁶, Antonio Rescifina³, Giovanni Li Destri⁷, Mehrdad Yazdani-Pedran⁸, Anna. Collins⁹, Nicoletta. Giambianco³, Roberta Gracia Toro¹⁰, Giuseppe Forte³.

Entidad ejecutora principal

¹Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (IMRE), Universidad de La Habana, Cuba.

Entidades participantes

²Facultad de Química, Universidad de la Habana, La Habana, Cuba

³Universidad de Catania, Catania, Italia.

⁴Centro de Estudios Avanzados de Cuba, La Habana, Cuba.

⁵Universidad de Oriente, Santiago de Cuba, Cuba.

⁶Universidad de Torvergata, Italia.

⁷European Synchrotron Radiation Facility(ESRF), Grenoble, Francia.

⁸Universidad de Chile, Santiago de Chile, Chile.

⁹Universidad de Torvergata, Italia.

¹⁰ISMN- CNR, Montelibretti, Italia.

Autor para correspondencia

Dra. Ana Rosa Lazo Fraga

Dirección postal: Calle Zapata s/n, esquina a calle G, CP 10400, Plaza, La Habana, Cuba.

Correo electrónico: rosa@imre.oc.uh.cu

Aporte científico de cada autor al resultado

- ✓ Dr. **Ana Rosa Lazo Fraga** (50%): Fue autora principal de las publicaciones y presentaciones en congresos científicos referidos en el presente documento. Fue autora del doctorado y la maestría exitosamente defendidos y propuestos en el premio. Dirigió tres trabajos de curso y una tesis de licenciatura que tributan al resultado presentado en este documento, esta última obtuvo premio en la Jornada Científica Estudiantil-2008. Participa actualmente en un proyecto de Ciencia, Tecnología e Innovación Tecnológica de Interés Nacional. Ciencias Básicas, logrado a partir de la cooperación e interés del Instituto de Suelos del MINAG.
- ✓ Dr. Alicia Marcelina Díaz García (12%): Fue tutor, por la parte cubana de la tesis de doctorado señalada, coautor de una publicación y de siete presentaciones científicas referidas en el presente documento. Es la jefa del Proyecto de Ciencias Básicas el cual constituye la vía para la introducción de estos resultados.

- ✓ Dr. Francesco Punzo (12%): Fue tutor por la parte Italiana de la tesis de doctorado defendida exitosamente. Fue coautor de tres de las publicaciones relacionadas en este documento y autor para la correspondencia encargado directamente del trabajo con los árbitros y editores. Fue coautor de ocho presentaciones científicas constatadas en esta propuesta de premio.
- ✓ Dr. Juan Jiménez Chacón (9%): Fue coautor de tres de las publicaciones que se refieren en este documento y coautor de cinco presentaciones científicas. Colaboró activamente en el análisis estadístico de los resultados, con vistas a la posterior aplicación de este logro en muestras medioambientales. Participa en el proyecto de Ciencias Básicas, actualmente en ejecución.
- ✓ Dra. Ana María Plutín Stévens (9%): Fue coautor de una publicación y de ocho presentaciones científicas constatadas en este documento. Colabora directamente en la síntesis y caracterización de los receptores utilizados en la construcción de los electrodos. Participa en el proyecto de Ciencias Básicas, actualmente en ejecución.
- ✓ MSc. Marcia Bustamante Sánchez (9%): Fue tutora de la tesis de Maestría exitosamente defendida. Fue coautor de tres de las publicaciones y cinco presentaciones científicas señaladas en este documento.
- ✓ Lic. Aimee Vascoselos Pacheco (9%): Fue coautora de una publicación y tres presentaciones científicas. Fue autora de dos trabajos de curso y una tesis de Licenciatura en Química premiada por el IMRE “Mejor Trabajo de Impacto Social” en la Jornada Científica Estudiantil-2008 de la Facultad de química.

Resumen

Se presentan los resultados sobre el desarrollo de electrodos selectivos a iones Pb(II) con el empleo, por primera vez, de aroiltiureas (1-Furoil-3,3-dietiltiurea y 1-Benzoil-3,3-dietiltiurea) como receptores o ionóforos. La evaluación de sus respuestas permite apreciar que ambos electrodos exhiben características analíticas competitivas con lo reportado en la literatura e incluso con los existentes comercialmente (*HANNA instruments* y *ΩMetrohm*). Además se llevó a cabo un amplio estudio físico-químico de las membranas o fases sensoras de los electrodos construidos, utilizando técnicas modernas de caracterización (SEM-EDS, AFM, XPS), que permitió esclarecer el mecanismo de respuesta de estos dispositivos. La evaluación de la respuesta de ambos electrodos se realizó empleando los mismos en las prácticas de laboratorio de la asignatura “Métodos Electrométricos” de la carrera de Química desde hace algunos años, lo cual contribuye al desarrollo del conocimiento de los estudiantes en este tema. La mayor parte de los resultados se han obtenido a partir de 1 tesis de doctorado, 1 de maestría y 1 de licenciatura exitosamente defendidas, así como 3 trabajos de curso. Los aportes principales se concretaron mediante la producción de conocimientos de interés para la comunidad científica internacional y nacional publicados en 4 artículos en revistas recogidas en el SCI, 1 revista nacional (arbitrada) y 1 proceeding del Congreso internacional más importante de la especialidad (IBERSENSOR). También se presentaron 12 trabajos en eventos internacionales dentro y fuera de Cuba. Este trabajo tributó a 3 proyectos de investigación (1IMRE y 2 Nacionales). Una parte del trabajo presentado en esta propuesta obtuvo el Premio otorgado por el IMRE “Mejor

Trabajo de Impacto Social” en la Jornada Científica Estudiantil-2008 de la Facultad de Química. Actualmente se elabora un plan experimental de implementación de este resultado con la cooperación e interés del Instituto de Suelos del MINAG que se ejecutará como parte del Proyecto “Desarrollo de sensores potenciométricos para la determinación de metales pesados en muestras de interés medioambiental” aprobado en la reciente Convocatoria del Programa “Ciencia, Tecnología e Innovación Tecnológica de Interés Nacional. Ciencias Básicas”.

Comunicación Corta

Introducción

La contaminación del medio acuático natural es uno de los problemas más importante y complejos al que se enfrenta la sociedad actual. Entre los contaminantes químicos del agua se encuentran los metales pesados Pb, Cd y Hg, siendo una de las razones, la posibilidad que tienen para formar complejos con la materia orgánica presente tanto en el agua como en el material biológico, y por su fácil ingreso a las cadenas alimenticias¹. La necesidad de la determinación de estos compuestos tóxicos en aguas, a nivel de trazas, ha impulsado el desarrollo de una amplia variedad de técnicas analíticas, por lo que, conjuntamente con los grandes y complejos equipos automatizados de análisis se han desarrollado dispositivos menos sofisticados denominados *Sensores Químicos*, que por su simplicidad, robustez y bajo costo responden a una filosofía de uso alternativa y los *Electrodos Selectivos de Iones* (ESI), resultan muy apropiados para este propósito^{2,3}.

Los ESI son considerados herramientas muy versátiles en la medición de especies químicas, ya que su selectividad puede ser químicamente modificada al incorporar diferentes moléculas “reconocedoras” (ionóforos) en la membrana de los mismos y en consecuencia el número de analitos de interés que puedan ser detectados por esta técnica. En general, se han estudiado innumerables compuestos desde éteres corona, seguidos por criptandos y calixarenos^{4,5}, así como otros compuestos orgánicos más simples y de fácil preparación, para ser aplicados como ionóforos en electrodos selectivos a metales pesados. Sin embargo, los derivados de tiourea han sido poco empleados para este fin. Los primeros resultados surgen a finales de la década de los años 90, donde Pérez Marín y colaboradores⁶⁻⁸ desarrollaron electrodos selectivos a iones de metales pesados, exhibiendo mejores respuestas los ESI a Pb(II). Por esta razón el objetivo general del presente trabajo es: “Desarrollar electrodos selectivos a iones Pb(II) basados en aroiltiureas y caracterizar las fases sensoras involucradas en el proceso de reconocimiento mediante técnicas de análisis”.

Resultados

Los resultados más importantes pueden resumirse en:

- En este trabajo se desarrollan dos electrodos selectivos a iones Pb(II) que presentan la combinación: 1Furoil-3,3-dietiltiurea (FDE) y la 1-Benzoil-3,3-dietiltiurea (BDE) con los disolventes mediadores o plastificantes: Tributilfosfato (TBP) y Tris-2-etilhexilfosfato (TEHP), respectivamente, los cuales manifiestan un comportamiento que denota una relación logarítmica del tipo Nernst, con valores cercanos al valor teórico para un ión divalente (29.53 mV/dec). En la Tabla 1 se muestran los resultados de la caracterización analítica de ambos electrodos,

resaltando la buena sensibilidad (pendiente) al catión Pb(II), el LPD del orden de 10^{-6} mol/L y el intervalo de linealidad en sus respuestas de 10^{-6} a 10^{-3} mol/L, a su vez, se puede apreciar una semejanza en las características de respuesta de electrodos disponibles comercialmente (HANNA instruments y Ω Metrohm).

Tabla1. Características analíticas de los electrodos construidos⁹⁻¹¹ y de electrodos comerciales¹²

Caracterización analítica	Electrodos construidos		Electrodos comerciales	
	FDE-TBP	BDE-TEHP	HANNA instruments	Ω Metrohm
Pendiente S(mV/dec)	29,61	28,86	>25	-
Límite de detección LD (mol/L)	$2,6 \times 10^{-6}$	$1,8 \times 10^{-6}$	10^{-6}	10^{-6}
Intervalo de respuesta (mol/L)	10^{-6} - 10^{-3}	10^{-6} - 10^{-3}	10^{-6} - 10^{-1}	10^{-6} - 10^{-1}
Tiempo de respuesta (seg)	<20	10	-	-
Intervalo óptimo de pH	4,8-6	4-6	4-7	4-7
Interferencias	Ag ⁺ , Hg ²⁺ , Cu ²⁺ , Cd ²⁺	Ag ⁺ , Hg ²⁺ , Cu ²⁺ , Cd ²⁺	-	Ag ⁺ , Hg ²⁺ , Cu ²⁺
Tiempo de vida (días)	34	90	-	-

- El procedimiento de activación de los electrodos en disolución de Pb(NO₃)₂ de concentración 10^{-2} mol/L, puede provocar reordenamientos estructurales en la membrana que se hacen necesarios para el buen funcionamiento del sensor, donde se debe establecer un equilibrio entre la tiourea confinada en el seno de la membrana y el catión metálico presente en la disolución de trabajo, provocando cambios morfológicos en las mismas con aparición de agregados de aspecto diferente, asociados a la formación del complejos Pb(II)-aroiitiourea. Este procedimiento también es necesario para bajar los límites de detección, lograr una respuesta selectiva y asegurar una buena reproducibilidad en la medición¹³.
- La caracterización físico-química de la membrana o fase sensora demostró que los factores estereoelectrónicos de las aroiitioureas, combinados a la mayor o menor compatibilidad de las mismas con el plastificante, debido a la diferente lipofilidad de estos, influyen tanto en los cambios morfológicos que experimentan las fases sensoras como en el establecimiento efectivo del equilibrio en que se basa la respuesta de estos sensores.
- El estudio *In silico* realizado a los ionóforos FDE-TBP y BDE-TEHP, mediante Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), es coherente con los resultados experimentales obtenidos en este trabajo, lo que avala la interpretación de los mismos¹⁴⁻¹⁵ y permite proponer el posible equilibrio entre los ligandos FDE y BDE confinados en la membrana y los iones Pb(II) presente en la disolución. En la figura 1 se muestra una propuesta de equilibrio para la asociación y disociación de las especies de coordinación entre los ligandos FDE y BDE con los iones Pb(II), que determinan la respuesta de ambos sensores.

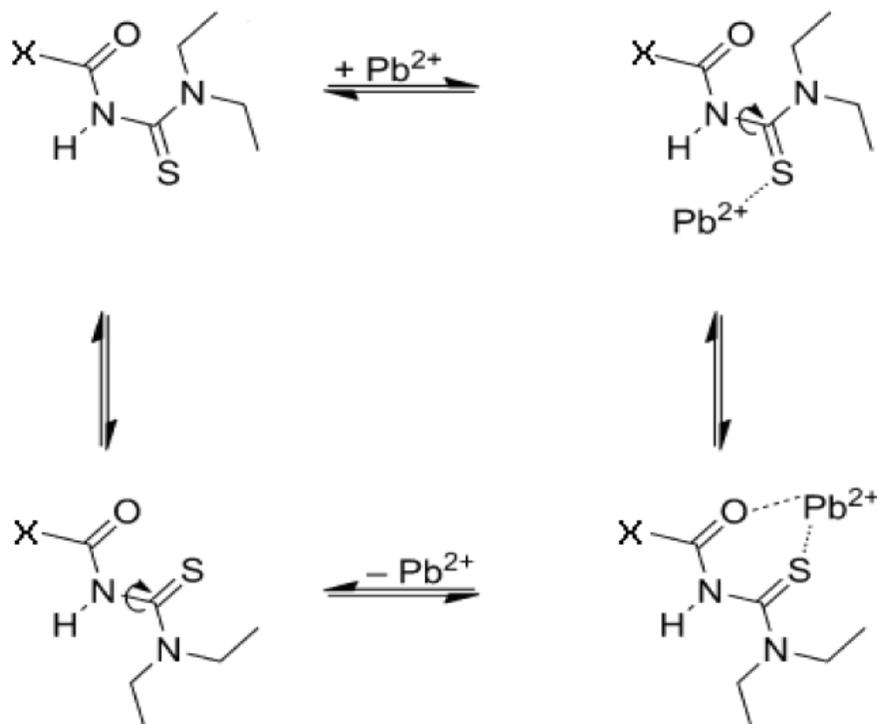


Figura 1. Equilibrio asociado a la respuesta de los sensores FDE-TBP y BDE-TEHP, donde X puede ser C_6H_6 y C_4H_4O .

Este equilibrio tendrá lugar hasta tanto hayan sitios activos en la membrana capaces de lograr la disociación del complejo formado. La permanencia del catión metálico en la membrana es señal de saturación de los sitios activos de la misma, la cual puede ser evaluada a través de la sensibilidad y el límite de detección obtenidos a partir de las sucesivas calibraciones de los sensores en el tiempo.

- La respuesta de los electrodos FDE-TBP y BDE-TEHP fue evaluada a partir de los resultados obtenidos, con el empleo de ambos electrodos en las prácticas de laboratorio de la asignatura Métodos Electrométricos de la Facultad de Química desde hace algunos años.

Conclusiones:

1. Los ionóforos en que están basados los sensores construidos no han sido utilizados anteriormente para estos fines y el estudio físico-químico de la fase sensora permitió proponer el posible equilibrio de respuesta de estos dispositivos, lo que contribuirá a diseñar con mayor fiabilidad nuevos ionóforos de la familia de las tiourea.
2. Los sensores construidos muestran parámetros analíticos semejantes a los disponibles comercialmente y desde hace algunos años se utilizan en las prácticas de laboratorio de la asignatura "Métodos Electrométricos" de la carrera de Química, lo que contribuye al buen funcionamiento de dichas prácticas y al desarrollo del conocimiento de los estudiantes en este tema.

Bibliografía

1. Rizzo, A.; Daga, R. y col., "Concentraciones de metales pesados en distintos compartimentos de lagos andinos de Patagonia norte". *Ecol. Austral.* 20(2) 155-171, 2010
2. Windmiller, J. R.; Wang, J., "Wearable Electrochemical Sensors and Biosensors: A Review". *Electroanalysis.* 25(1) 29-46, 2013.
3. Wang, S.; Kang, Y.; Wang, L.; Zhang, H.; Wang, Y.; Y. Wang, "Organic/inorganic hybrid sensors: A review". *Sensors and Actuators B: Chemical.* 182(0) 467-481, 2013.
4. Yaftian, M. R.; Rayati, S.; Emadi, D.; Matt, D., "A coated wire-type lead(II) ion-selective electrode based on a phosphorylated calix[4]arene derivative". *Anal. Sci.* 22(8) 1075-1078, 2006.
5. Zamani, A. A.; Khorsihdi, N.; Mofidi, Z.; Yaftian, M. R., "Crown Ethers Bearing 18C6 Unit; Sensory Molecules for Fabricating PVC Membrane Lead Ion-selective Electrodes". *Jnl Chinese Chemical So.* 58 (5) 673-680, 2011.
6. Arias, O.; Domínguez, C.; Lastres, A.; Marín, P. L.; Sánchez, O. E., "Lead ion selective Chemfet based on a new synthetic ionophore". *Afinidad.* LVIII (495) 363-366, 2001.
7. Marín P. L.; Gutiérrez, O.; Otazo, E.; López, H.; Ávila, P.; Arias, O.; Estévez, O., "The 1-furoyl-3-ciclohexylthiourea as ionophore Mercury (II) ion-selective electrode. Twice Nernstian response". *Afinidad.* 59 (501) 581-585, 2002.
8. Marín, P. L.; Ortiz, G.; Ávila, P.; Otazo, E.; López, H.; Alonso, J.; Estévez, O., "Electrodo de membrana líquida sensible a iones cadmio (II), usando como ionóforo la 1-furoil-3-bencil-3-feniltiourea". *Afinidad.* LVI, 484, 397-401, 1999.
9. Lazo, A.R.; Bustamante, M.; Arada P. M. de los A.; Jiménez, J. ; Yazdani-Pedran M., "Construction and characterization of one ISE for Pb (II) ions with 1-furoyl-3, 3-diethylthiourea as a neutral carrier". *Afinidad,* 62 (520), 605-610, 2005.
10. Lazo, A.R.; Bustamante, M.; Jimenez J.; Arada, M.A.; Yazdani-Pedram, M.. "Preparation and study of a 1-furoyl-3,3-diethylthiourea electrode" *J. Chil. Chem. Soc.,* 51 (3), 981-984, 2006.
11. Lazo, A.R.; Vasconcelos, A.; Jiménez, J.; Díaz, A.; Plutín, A.M.; Bustamante, M.; "Construcción y evaluación de un sensor químico con la 1-benzoil-3,3-dietiltiourea y su aplicación en la determinación de Pb(II) en muestras sintéticas" *Proceeding, IBERSENSOR-2008. Chapter 3: Chemical Sensors,* pp. 228-232, (2008).
12. Catálogo. Mediciones de ion selectivo. Línea completa de electrodos ISE, pp 9. Mediciones con ion selectivo- HANNA Instrumens. En línea. [Consultado 16-01-2014]. URL: http://www.hannainst.es/catalogo/pdfs_catalogo/Folleto_ISE_nuevo.pdf
13. Lazo, A.R.; Calvo, J.; Giambianco, N.; Toro, R.G.; Li Destri, G.; Punzo, F. "Polymeric membranes conditioning for sensors applications: mechanism and influence on analytes detection". *Journal of Solid State Electrochemistry,* 16, 901-909 (2012).
14. Lazo, A.R.; Collins, A.; Forte, G.; Rescifina, A.; Punzo, F. "Structures and properties in different media of N,N-(diethylcarbamoil)furan-2-carboxamide: A ionophore for sensor membranas", *Journal of Molecular Structure* 929, 174-181, (2009).
15. Lazo, A.R., Li Destri, G.; Forte, G.; Rescifina, A.; Punzo, F. "Could N - (diethylcarbamoil)benzamide be a good ionophore for sensor membranas?", *Journal of Molecular Structure* 981, 86-92, (2010).