



DESARROLLO DE SENSORES QUÍMICOS COLORIMÉTRICOS DE ANIONES NITRITO

Nazzar, Agustin

Instituto de Química Aplicada del Litoral- Laboratorio Fester - FIQ - UNL

Director: Ferretti, Cristian

Codirectora: Ormachea, Carla

Área: Ciencias Exactas

Palabras clave: Sensores, Contaminantes, Polímeros

INTRODUCCION

La presencia de contaminantes en cuerpos acuáticos y suelos constituye un grave problema medioambiental. Estos representan un riesgo para la vida humana y para la función ecológica del agua y del suelo en el medio ambiente. La mayor fuente de estos contaminantes se encuentra en la descarga inadecuada de aguas de desechos industriales. Por lo tanto, resulta de gran importancia el desarrollo de métodos efectivos para la detección y cuantificación de los niveles de estos aniones en muestras de agua y suelo. El uso de sensores químicos colorimétricos y fluorescentes constituye uno de los métodos más utilizados debido a su alta selectividad y sensibilidad, rápido tiempo de respuesta, simplicidad técnica, portabilidad y versatilidad.

La reacción de Griess es un sistema que se basa en la generación de una sal de diazonio, seguida de su posterior diazocoplación. Los iones NO_2^- en medio ácido generan in situ ácido nitroso, el cual reacciona con una amina aromática (diazotación) para formar la sal de diazonio. Posteriormente, la sal de diazonio resultante reacciona con un compuesto aromático activado para dar un azocompuesto coloreado. Dada la alta sensibilidad y selectividad que presenta dicho método, solo se requieren bajas concentraciones de los reactivos para llevar a cabo la reacción.

Para este sistema sensor se propone la reacción de ácido sulfanílico con nitrito de sodio en medio ácido. La sal de diazonio formada reaccionara en medio básico con resorcinol.

Título: Desarrollo y caracterización de films sensores compuestos. Su aplicación en el monitoreo y control de aniones contaminantes de interés medioambiental

Instrumento: PICT 2021

Año de la convocatoria: 2021

Organismo financiador: Agencia Nacional de Promoción de la Investigación, el Desarrollo Tecnológico y la Innovación

Director: Ferretti Cristian



El producto final será un azocompuesto de un color anaranjado. La intensidad de este color dependerá de la concentración de la sal, la cual a su vez estará limitada por la concentración inicial de aniones NO_2^- .

El sistema sensor de NO_2^- también puede ser utilizado para aniones NO_3^- , si previamente se realiza una etapa de reducción. Para esta etapa de reducción, se propone un agregado de zinc metálico en medio ácido.

OBJETIVOS

- Evaluar las condiciones para llevar a cabo la reacción de detección selectiva y cuantificación de iones NO_2^- en muestras de agua, en fase líquida a partir de la reacción de Griess,
- Evaluar la respuesta espectral del sistema sensor frente a iones NO_2^- . Analizar la respuesta óptica y fluorescente para evaluar las bandas de máxima absorción y los cambios espectrales que permitan identificar la detección de los iones NO_2^- . Estudiar la respuesta espectral en el tiempo.

METODOLOGIA

Como sistema sensor de los iones NO_2^- se propone la reacción de diazotación de la sal de diazonio (Figura 1), producida por reacción de ácido nitroso generado in situ por reacción de los iones NO_2^- en medio ácido, con sulfanilamida (SA), y posterior copulación con resorcinol (ROL), generando el azocompuesto (AC).

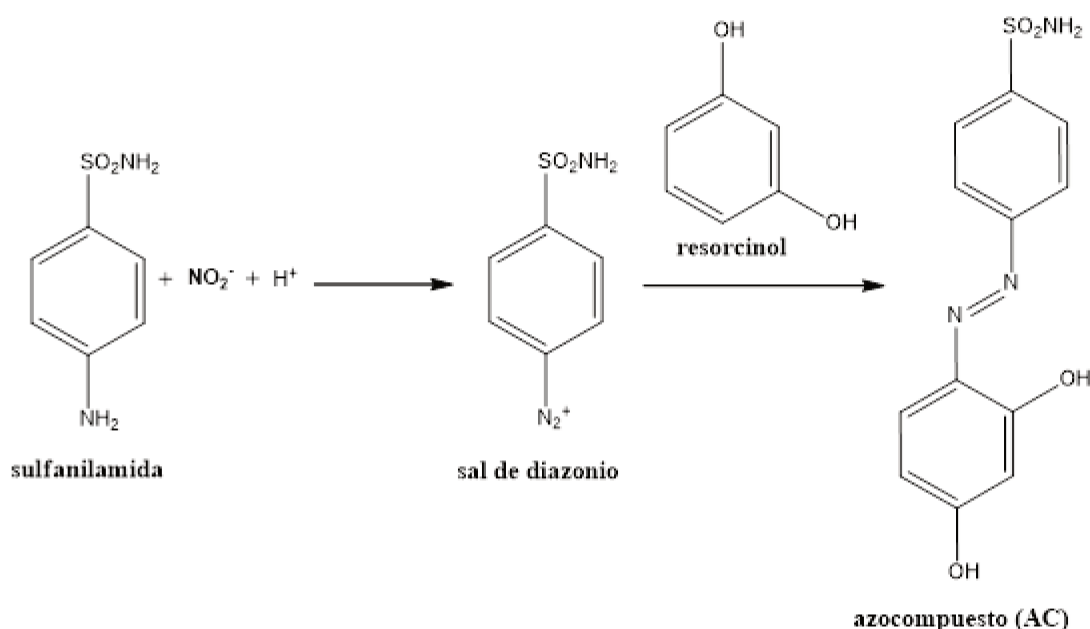


Figura 1. Reacción de formación del azocompuesto

Síntesis del azocompuesto: en un vaso de precipitado de 250 ml, se agregaron 75 ml de agua helada y 10 ml de HCl concentrado. Se mantuvo agitado y en un rango de temperatura de 0 a 5 °C. Por otro lado, se mezclaron 8,65 g de ácido sulfanílico en 90 ml de una solución de 2,5% de carbonato de sodio y la solución final se agregó al vaso de precipitados. También se le agregó 3,45 g de una solución saturada de nitrito de sodio (50 mmol). Por último, se agregaron lentamente 4,4 g de resorcinol (40 mmol) solubilizados en 60 ml de agua. Al mantener el sistema en agitación por aproximadamente 30 minutos, en un rango de temperatura de 0 a 5 °C, precipita el azocompuesto de color anaranjado. Una vez filtrado el precipitado, se recristalizó y seco en estufa al vacío a 40 °C durante 24 h.

Respuesta óptica y fluorescente:

Con el fin de evaluar el rendimiento del sistema sensor de NO_2^- a distintos pHs, se preparó una serie de soluciones variando las concentraciones de ácido y base, manteniendo la concentración de los demás reactivos (Figura 2). De esta serie se eligieron las mejores condiciones para realizar luego una curva de calibración, midiendo su absorbancia con un espectrofotómetro UV Vis.

Por otro lado, se realizaron estudios de fluorescencia a muestras de NO_2^- en las que se utilizó el sensor. Estos estudios se realizaron utilizando un espectrofotómetro de fluorescencia molecular (F7000, Hitachi).



Figura 2: sensor utilizado en muestras de NO_2^- a distintos pHs

Además del funcionamiento del sistema sensor, se realizó para el mismo un estudio cinético. Se prepararon tres soluciones en las cuales se agregaron distintas cantidades de NO_2^- y cantidades estequiométricas de ácido y base. Se midió la absorbancia de cada solución cada cierta cantidad de tiempo, hasta observar estabilidad. Para estas series de soluciones, también se usó un espectrofotómetro UV Vis (Espectrofotómetro DLab SP-1000).

RESULTADOS / CONCLUSIONES

A partir de las pruebas realizadas acerca de las condiciones de reacción del sistema sensor de NO_2^- , se encontró que al realizar la reacción con o sin agregado de ácido y de base, se produce el mismo azocompuesto de color anaranjado. Sin embargo, se observó que el tiempo necesario para obtener este color fue considerablemente mayor al realizar la reacción sin agregado de ácido y base. Por otro lado, se encontró que la longitud de onda en la cual se encuentra la máxima absorbancia es de 427 nm. Se obtuvo una curva de calibración a esta longitud de onda (Figura 3)

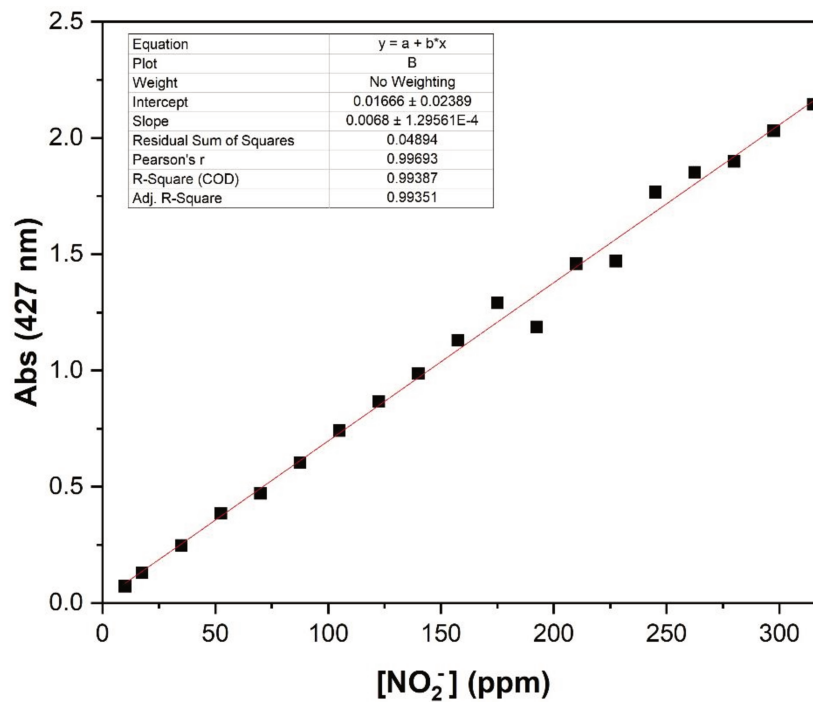


Figura 3: Curva de calibración

Con respecto a los estudios de fluorescencia, se observó que tanto el producto, como ciertos reactivos del sistema sensor de NO_2^- , presentan características fluorescentes. El ácido sulfanílico y el resorcinol presentan una fluorescencia elevada, la cual se ve reducida una vez producida la reacción.

En cuanto al estudio cinético, se observó que la absorbancia del producto obtenido crece con el tiempo y que a mayor cantidad inicial de NO_2^- , mayor variabilidad en los valores de absorbancia obtenidos. También se llegó a la conclusión de que en aproximadamente una hora, los productos logran estabilizarse. A partir de ese momento, su absorbancia no varía significativamente con el tiempo.

Estos estudios permitieron desarrollar un sistema sensor de iones nitritos, los cuales serán incorporados en hidrogeles de polímeros derivados de fuentes naturales, que luego de su secado en forma controlada darán resultado a films. Estos films serán utilizados como sistemas reservorios de este sistema sensor, para facilitar su uso en la cuantificación de iones nitritos en muestras de agua.

BIBLIOGRAFIA BASICA

1. P Singh, M. Singh, Y. Beg, G Nishad, Talanta 165 (2019) 364-381.
2. B. Gauthama, B. Narayana, B. Sarojini, K. Bello, N. K. Suresh, SN Applied Sciences 2 (2020) 1225.
3. A. Choodum, P. Boonsamran, N. NicDaeid, W. Wongniramaikul, Science Justice 55 (2015) 437-445.