

OPTIMIZACIÓN DE LA TÉCNICA DE VOLTAMETRÍA DE REDISOLUCIÓN ANÓDICA SOBRE ELECTRODOS CON BISMUTO PARA LA DETECCIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES

Laurenti, Rocío Belén

Tesinista (FBCB) Laboratorio de Sensores y Biosensores – Ciudad Universitaria CC 242 (3000) Santa Fe, Argentina. Estudiante de Licenciatura en Saneamiento Ambiental – Universidad Nacional del Litoral, Bv. Pellegrini 2750 - (3000) Santa Fe, Argentina.

rocio.laurenti@hotmail.com

Palabras claves: electroquímica, residuos emergentes, voltametría de redisolución, bismuto.

Área temática: Ciencias Exactas

Sub-área: Química

Grupo: X

INTRODUCCION

Los contaminantes emergentes son contaminantes desconocidos o no reconocidos, cuya presencia en el medio ambiente no es reciente, pero que ha comenzado a preocupar, en la actualidad, debido a sus efectos potencialmente peligrosos para el ecosistema y la salud humana. Debido a su reciente reconocimiento, existe poca información sobre su aparición, destino, y toxicidad en el medio ambiente acuático, así como reducidos métodos analíticos para su detección en diversas matrices medioambientales. Los principales contaminantes emergentes son: estrógenos, productos farmacéuticos, drogas ilícitas, pesticidas, etc. (Mastroianni y col, 2010). En los últimos años, las características de los métodos electroquímicos han sido ampliamente estudiados, considerando a la voltametría de redisolución o “stripping” más rápida, económica, sencilla y sensible que otras técnicas electroquímicas (Wang, 2001). Dentro de las aplicaciones de la voltametría de redisolución se encuentra la detección de algunos residuos emergentes, como por ejemplo antibióticos, en muestras de sangre (Ensaifi y col, 2009), en alimentos (Zhong y col, 2012), en orina y en tabletas comerciales (Furlanetto y col, 1995), así como también, la detección de metales en diferentes matrices (Kokkinos y Economou, 2011; Xu y col, 2007; Jiao Yi y col, 2012). Con una mínima preparación de las muestras, esta metodología es capaz de identificar y cuantificar componentes traza desde 10^{-5} hasta 10^{-9} M con una excelente selectividad y sensibilidad (Batley y Florence, 1974; Wang, 2001). Convencionalmente, estas técnicas voltamétricas se realizan utilizando electrodos de mercurio, los cuales implican un grave riesgo tanto para la salud humana como para el medioambiente debido a su alta toxicidad. En este sentido, el reemplazo de mercurio por bismuto ofrece las mismas ventajas analíticas para la voltametría, pero con menor costo y menor toxicidad. Varios autores señalan las ventajas del uso de electrodos modificados con bismuto para la detección de metales pesados (Kokkinos y Economou, 2011; Xu y col, 2007; Jiao Yi y col, 2012), aunque no se han encontrado muchas aplicaciones de dichos electrodos en la determinación de residuos emergentes.ⁱ

ⁱ Proyecto: “Desarrollo de biosensores electroquímicos para la detección de biomoléculas marcadoras de interés clínico veterinario y alimentario”. Dirección: Dra. S. Fabiano. Directora autor: Dra. Silvina V. Kergaravat, Co-directora autor: Dra. Silvia R. Hernández.

OBJETIVOS

El objetivo general del presente trabajo es la optimización de las condiciones experimentales de la metodología de redisolución anódica o stripping sobre electrodos modificados con bismuto, para su posterior utilización en la detección de contaminantes emergentes. Los objetivos específicos son: I) Estudio del comportamiento electroquímico del Bismuto sobre el electrodo de trabajo; II) Optimización de los factores involucrados en la metodología analítica propuesta.

MATERIALES Y METODOS

Instrumentación y reactivos

Para las lecturas electroquímicas se utilizó un analizador voltamétrico Epsilon BAS, Bioanalytical Systems Inc. (West Lafayette Indiana, USA) en un sistema de tres electrodos basados en un compuesto grafito: barniz serigráfico (50:50) como electrodo de trabajo; platino como electrodo auxiliar y Ag/AgCl en solución saturada de KCl como electrodo de referencia (Orion 92-02-00).

Todos los reactivos utilizados en el presente trabajo fueron de grado analítico. Como reactivos específicos se requirió de una sal de bismuto ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) y ciprofloxacina (como analito modelo de contaminante emergente). Como buffer de trabajo se utilizó: a) buffer HAc/NaAc 0,1 M con NaCl 0,1 M (pH=5) para las optimizaciones preliminares y B) buffer Britton-Robinson (rango de pH de 2 a 12) para los ensayos de optimizaciones mediante herramientas quimiométricas.

Para la optimización quimiométrica se utilizó el programa estadístico Design-Expert.

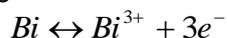
Técnica electroquímica

La voltametría de redisolución anódica (VRA) consiste en dos pasos sucesivos. El primer paso, consiste en la aplicación de un potencial de deposición (E_d) por un determinado tiempo (t_d), de manera que, el bismuto se deposite sobre el electrodo de trabajo, dando lugar a la siguiente reacción:



El E_d aplicado para una reacción de reducción del Bi debe ser entre 0,3 y 0,5 V más negativo que el potencial estándar (E°) (Wang, 2001).

El segundo paso, consiste en la aplicación de un voltaje que causa la disolución electrolítica o "stripping" del bismuto, mediante una técnica de detección electroquímica, ocurriendo la siguiente reacción:



Posteriormente, los dos pasos anteriormente citados se realizaron en presencia de un analito modelo de contaminante emergente, de manera que este quede depositado dentro del film de bismuto, en el primer paso, y luego, redisoluelto en el segundo paso. Las Intensidades de corriente (IC) obtenidas como respuesta, en presencia y en ausencia del analito, se relacionaron directamente con la concentración del mismo.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Selección del electrodo de trabajo

Se estudió el comportamiento electroquímico de ciprofloxacina usada como contaminante emergente modelo (10-50 ppm) de dos tipos de electrodos de trabajo, construidos en nuestro laboratorio,: a) GB: electrodos grafito: barniz serigráfico y b)

GEC: electrodos composite grafito epoxi, mediante tres técnicas voltamétricas diferentes I) voltametría cíclica (rango de potencial (E) = -1000 a 1200 mV, velocidad = 100 mV/s); II) voltametría de pulso diferencial ($E_{inicial}$ = 600 mV; E_{final} = 1200mV) y III) voltametría de onda cuadrada ($E_{inicial}$ = 600 mV; E_{final} = 1200 mV). Después del análisis de los voltamogramas, se seleccionaron los electrodos GB como electrodos de trabajo, por poseer una mayor capacidad de detección del analito que los electrodos GEC utilizados convencionalmente en el laboratorio.

Caracterización electroquímica del Bismuto

Se realizó un estudio voltamétrico del Bi (16,7 ppm) sobre electrodos GB mediante voltametría cíclica (rango de E = -1000 a 1200 mV, velocidad = 100 mV/s). Los resultados obtenidos fueron a) pico de oxidación: E = 214 mV; IC = -80 μ A; b) pico de reducción: E = -465 mV; IC = 27,4 μ A. Por otro lado, se evaluó la electrodeposición de Bi (1 ppm) sobre los electrodos GB mediante VRA y la posterior detección del analito modelo (0,1 ppm). Se observó que al combinarse el analito modelo con el Bi, se produce un aumento de la intensidad de corriente del pico de oxidación (Fig. 1).

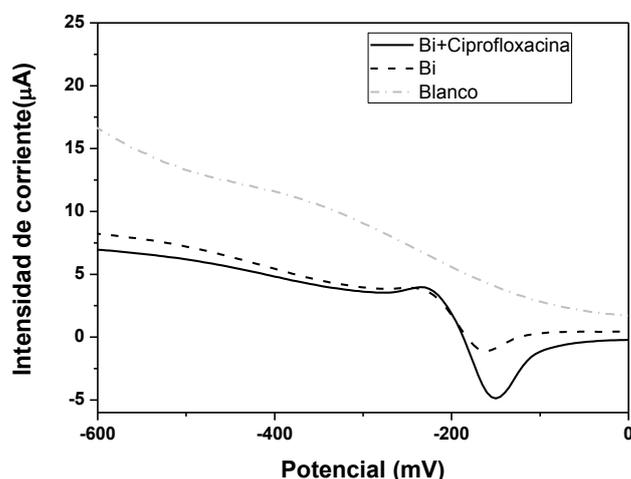


Fig. 1- Voltamogramas obtenidos mediante VRA. Condiciones: E_d = -1200 mV; t_d = 150 s; técnica de detección: voltametría de onda cuadrada; rango de E : desde -600 a 0 mV.

Optimización preliminar de las condiciones experimentales

Los parámetros involucrados en la VRA, es decir, la concentración del analito modelo, t_d y la concentración de Bi, se analizaron individualmente en estudios preliminares con la finalidad de seleccionar los rangos de trabajo a aplicar en la posterior optimización conjunta de los factores. Los rangos evaluados fueron: concentración de Bi (0,1 a 1,4) ppm, tiempo de electrodeposición (15 a 1200) s y concentración del analito modelo (1 a 100) ppb. Los niveles óptimos obtenidos en esta etapa fueron: 1200 ppb de Bi, 240 s de t_d y 1 ppb de ciprofloxacina, respectivamente.

Optimización mediante la utilización de herramientas quimiométricas

Primero, se realizó un Diseño Factorial Fraccionado a dos niveles con la finalidad de evaluar la significancia de cada factor en la metodología desarrollada, para lo cual se utilizó una concentración constante de 1 ppb de analito modelo. Los parámetros fueron analizados en los siguientes niveles: E_d (-900 y -1300) mV, t_d (180 y 240) s, concentración de Bi (0,9 y 1,3) ppm, pH (3 y 6) y técnica de detección electroquímica

(voltametría de onda cuadrada y voltametría de pulso diferencial). La cantidad de ensayos realizados fueron 16. Del análisis de los resultados mediante el programa, a través del estadístico ANOVA, se obtuvo con un $R^2 = 0,9299$, que los factores no significativos fueron la técnica electroquímica y la concentración de Bi. Por lo cual, teniendo en cuenta las optimizaciones preliminares, se seleccionó la voltametría de onda cuadrada y 1 ppm de Bi, para utilizar en los posteriores ensayos.

Segundo, se procedió a seleccionar las concentraciones óptimas en las cuales se obtenga la mayor respuesta (IC), para lo cual los factores significativos obtenidos anteriormente (E_d , t_d y pH) fueron evaluados mediante un Diseño Central Compuesto a cinco niveles, con una cantidad de ensayos totales de 20. Los rangos ensayados fueron: E_d (-800 a -1400) mV; t_d (180 a 600) s; pH (3 a 6). El análisis de los resultados se encuentra en proceso, por lo que aún no se exponen resultados.

CONCLUSIÓN

Se logró desarrollar y mejorar el electrodo de trabajo (GB) con alta capacidad de detección de ciprofloxacina utilizada como analito modelo de un contaminante emergente. Además, se obtuvieron buenos resultados experimentales, al utilizar estos electrodos con un film de Bi electrodepositado, en la detección del analito modelo mediante VRA. Por otro lado, se aplicaron dos diseños quimiométricos para evaluar la respuesta electroquímica frente a cinco factores involucrados en la metodología (E_d , t_d , pH, técnica de detección y concentración de bismuto) a una concentración fija de ciprofloxacina (1 ppb).

Como perspectiva, se espera concluir con el análisis del Diseño Central Compuesto, con la finalidad de obtener los niveles de todos los factores en los cuales lograr maximizar la respuesta, corroborar la respuesta en las condiciones optimizadas y elaborar una curva de calibración del analito modelo.

BIBLIOGRAFÍA

- BATLEY, G. E.; FLORENCE, T. M.** (1974). An evaluation and comparison of some techniques of anodic stripping voltammetry. *J. Electroanal. Chem.* (55): 23-43.
- ENSAIFI A.A.; KHAYAMIAN T.; TAEI M.** (2009). Determination of ultra trace amount of enrofloxacin by adsorptive cathodic stripping voltammetry using cooper (II) as an intermediate. *Talanta* (78):942-948.
- FURLANETTO S.; GRATTERI P.; PINZAUTI S.; LEARDI R.; DREASSI E.; SANTONI G.**(1995). Design and optimization of the variables in the adsorptive stripping voltametric determination of rifloxacin in tablets, human plasma and urine. *J. Pharmaceut. Biomed.* (13):431-438.
- JIAO YI, W.; LI, Y.; RAN, G.; LUO, H.Q.; BING LI, N.** (2012). Determination of cadmium (II) by square wave anodic stripping voltammetry using bismuth-antimony film electrode. *Sensors and Actuators* (166-167): 544-548.
- KOKKINOS C.; ECONOMOU A.** (2011). Disposable Nafion-modified micro-fabricated bismuth-film sensors for voltammetric stripping analysis of trace metals in the presence of surfactants. *Talanta* (84):696-701.
- MASTROIANNI, N.; LÓPEZ DE ALDA, M.; BARCELÓ, D.** (2010). Emerging organic contaminants in aquatic environments: state-of-the-art and recent scientific contributions. *Contributions to science* (2):193-197.
- WANG, J.** (2001). *Analytical Electrochemistry*, 2nd ed. Wiley-VCH, New York, E.E.U.U.
- XU, H.; ZENG, L.; HUANG, D.; XIAN, Y.; JIN, L.** (2008). A nafion coated bismuth film electrode for the determination of heavy metals in vegetable using differential pulse anodic stripping voltammetry: An alternative to mercury-based electrodes. *Food Chem.* (109): 834-839.
- ZHONG, Y. S.; YONG, N. N.; KOKOT S.** (2012). Application of differential pulse stripping voltammetry and chemometrics for the determination of three antibiotic drugs in food samples. *Chinese Chem. Let.* (23): 339-342.