

## DESARROLLO DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS SENSORAS DE Ni<sup>2+</sup> EN MUESTRAS DE AGUA

García Gabas, Agustina<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Química Aplicada del Litoral IQAL (UNL-CONICET)  
Director/a: Dr. Ferretti, Cristian

Área: Ingeniería

Palabras claves: Membranas poliméricas, Quimiosensores, Niquel (II).

### INTRODUCCIÓN

El níquel es un elemento esencial en la naturaleza que forma parte de los sistemas biológicos, siendo necesario en pequeñas cantidades para el buen funcionamiento de los organismos. Este elemento es ampliamente utilizado en las industrias modernas, siendo su uso excesivo un problema que impacta en la salud de las personas. En los seres humanos, una alta concentración de níquel puede causar diferentes enfermedades como cánceres, enfermedades respiratorias, enfermedades cardiovasculares, entre otras. Por esto, resulta de gran interés la determinación de níquel mediante el desarrollo de kits de detección a base de membranas fácilmente manipulables. Un polisacárido ampliamente utilizado en la industria es la carboximetilcelulosa sódica (CMC). La CMC tiene carácter higroscópico, una propiedad que permite la formación de la membrana y la posterior solubilización del ligando en una muestra acuosa. Por un lado, la humectación de la CMC posibilita la formación de un gel homogéneo y luego, la reversibilidad de ese proceso, el secado, la formación de la membrana. Por otro lado, una vez formada la membrana e incorporada la molécula sensora del ion Ni<sup>2+</sup>, ésta podrá solubilizarse fácilmente en una muestra acuosa. Por estas razones, se llevará a cabo el diseño de un kit de detección de Ni<sup>2+</sup> basado en una membrana polimérica de carboximetilcelulosa sódica.

### OBJETIVOS

- Diseñar un kit de detección a simple vista del ion Ni<sup>2+</sup> en muestras de agua basado en una membrana polimérica de carboximetilcelulosa sódica.
- Evaluar y hallar la concentración óptima de las membranas poliméricas.
- Estudiar las propiedades quimiosensoras del kit de detección.

Título del proyecto: Quimiosensores selectivos de iones soportados sobre materiales nanoparticulados  
Instrumento: Capital Semilla  
Año convocatoria: 2019  
Organismo financiador: UNL  
Director/a: Dr. Cristian Ferretti

## METODOLOGÍA

### Síntesis y modificación de las membranas de CMC

La síntesis de las membranas se realizó por el método de fundición polimérica por solvente (solvent-casting method). Para la preparación de las soluciones poliméricas se utilizó carboximetilcelulosa sódica (CMC) como polímero, glicerol (GLY) como plastificante y poloxamer (P) como emulsionante, todos en diferentes concentraciones. Luego de agitar durante 30 minutos sobre una placa calefactora a 60°C, las soluciones fueron transferidas a una caja de Petri de vidrio con medidas de 9cm x 9 cm x 1 cm que luego se sometieron a secado en una estufa a 50°C alrededor de 4 h para evaporar el solvente y llegar a peso constante. Los films obtenidos fueron cuidadosamente extraídos de las placas y luego almacenados en un desecador. Una vez optimizadas las condiciones para la síntesis de las membranas, se introdujo en la formulación el ligando **A** (Figura 1) disuelto en Dimetilformamida (DMF).

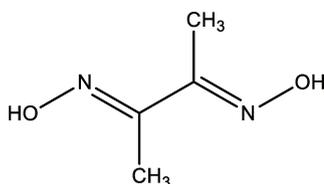


Figura 1. Ligando A

### Análisis y desarrollo como quimiosensor

Una vez optimizadas las membranas con el ligando **A**, se procedió a evaluar su comportamiento como quimiosensor de níquel. El examen de capacidad para reconocer cationes se llevó a cabo agregando en diferentes tubos una membrana de film de 1 cm<sup>2</sup> y 3 ml de soluciones acuosas 1x10<sup>-2</sup> M de Al<sup>3+</sup>, Sb<sup>3+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Sn<sup>2+</sup>, Li<sup>+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Cu<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup> y Fe<sup>3+</sup> bajo la forma de sales del tipo cloruros, nitratos o sulfatos. A su vez, se preparó una solución control agregando 3 mL de agua destilada. Luego de agitar los tubos vigorosamente durante 1 minuto, se evaluó la respuesta colorimétrica.

## RESULTADOS/CONCLUSIONES

### Desarrollo de las membranas de CMC

Se realizaron numerosos ensayos con el objetivo de evaluar las condiciones necesarias para obtener membranas de CMC que puedan ser secadas y posteriormente disueltas en agua. Para tal fin se realizaron ensayos variando el contenido de CMC, GLY y P en las formulaciones, utilizando agua destilada como solvente.

Una vez optimizada la composición, se evaluó la incorporación del ligando a las membranas. Cabe destacar que para que el ligando sea introducido, es necesario su previa disolución en un solvente adecuado. En base a la experiencia del grupo de trabajo y con base en la bibliografía, el solvente que se seleccionó para su solubilización fue DMF. Con este solvente se pudo introducir el ligando al gel, logrando una buena homogeneización del mismo para un posterior secado uniforme. Siendo el gel inicial blanco y de consistencia acuosa, y la

membrana terminada color blanca con textura áspera y seca, evolución que se muestra en la Figura 2.

Además, para que este ligando pueda sentir  $Ni^{2+}$  en muestras acuosas, es necesario que el medio de reacción tenga un pH de 9. Para tal fin, se realizaron ensayos para la incorporación de dicho buffer. Esta solución amortiguadora se añadió en lugar del agua destilada y se observó que con los componentes de la formulación, se logró un gel y posterior membrana del mismo aspecto que con el agua destilada.

También se evaluó el uso de alcohol como cosolvente, de manera de evaluar si su incorporación en las soluciones poliméricas permitía un mejor secado de las membranas. Se hizo una comparación del secado de los geles según los solventes empleados. Tanto los geles resultantes como las membranas logradas fueron del mismo aspecto, pero se observó que el tiempo de secado no variaba significativamente con el agregado de una parte de alcohol.



**Figura 2.** Secado de las membranas poliméricas. A) Gel de CMC B) Membrana polimérica de CMC luego de 5 h de secado.

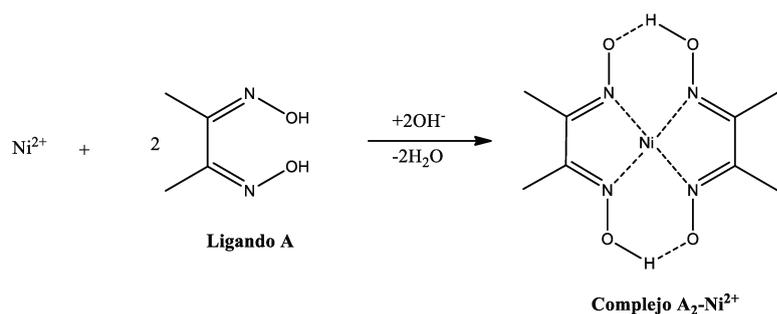
En base a los ensayos obtenidos fue posible evaluar la composición óptima de las membranas, la cual se muestra en la Tabla 1.

**Tabla 1.**

Formulación	Composición porcentual [%w/v]
CMCNa	2
Glicerol	1
Pluronic	0.1
Ligando <b>A</b>	10
Dimetilformamida	11.3

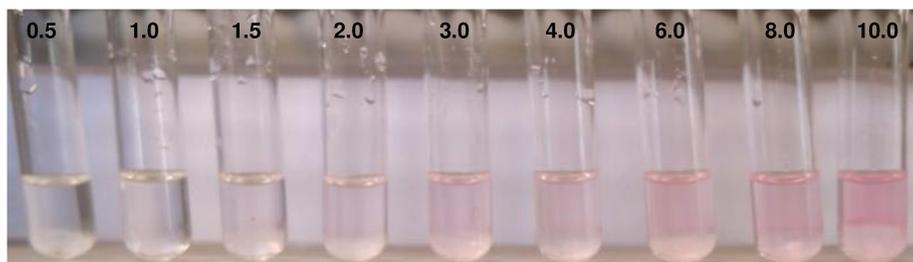
### Evaluación de las propiedades sensoras de las membranas

La selectividad de la membrana que contiene al ligando **A** fue evaluada. El tubo que contenía la membrana y la solución de  $Ni^{2+}$  rápidamente mostró un cambio de color de transparente a rosado, debido a la formación de un precipitado. Este fenómeno sólo se observó cuando el catión  $Ni^{2+}$  era agregado, indicando que el níquel puede ser identificado frente a los demás cationes debido a la formación de un complejo. El evento de acomplejación entre  $Ni^{2+}$  y el ligando **A** presente en la membrana es mostrado en la Figura 3, donde dos moléculas de **A** interaccionan con un ion de  $Ni^{2+}$  debido a la donación de los pares de electrones de los cuatro átomos de nitrógeno.



**Figura 3.** Formación del complejo A<sub>2</sub>-Ni<sup>2+</sup>

Una vez probada la selectividad frente a Ni<sup>2+</sup>, se prepararon soluciones acuosas de Ni<sup>2+</sup> en un rango de concentraciones de 0.5 a 10 ppm, para determinar la intensidad del color del complejo formado entre el ligando **A** y el níquel. La intensidad del color varió dependiendo de la concentración de Ni<sup>2+</sup> en la solución, yendo de un color rosado relativamente débil a bajas concentraciones, a un color intenso a altas concentraciones. Estos resultados pueden observarse en la Figura 4.



**Figura 4.** Evaluación colorimétrica del kit de detección frente a diferentes concentraciones de Ni<sup>2+</sup>.

## CONCLUSIONES

En base a los resultados obtenidos, es posible concluir que con este kit de detección fue posible detectar a simple vista concentraciones de níquel de manera satisfactoria. El kit resultó selectivo frente al ion Ni<sup>2+</sup>, pudiendo detectar este ion en un rango de concentraciones del orden de las ppm. Además, este sistema de detección resultó ser rápido, de fácil manipulación y portabilidad.

## BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

- **Grundler, P.** 2007. Chemical Sensors. An introduction for Scientists and Engineers. Editorial Springer. Berlin.
- **Gazda, D.B., Fritz, J.S., & Porter, M.D.** 2004. Determination of nickel(II) as the nickel dimethylglyoxime complex using colorimetric solid phase extraction. Analytica Chimica Acta, 508, 53-59.
- **UpaUpadhyay, S., Singh, A., Sinha, R., Omer, S., & Negi, K.** 2019. Colorimetric chemosensors for d-metal ions: A review in the past, present and future prospect. Journal of Molecular Structure, 1193, 89-102.