

## DETERMINACIÓN DE TRAZAS DE CROMO (VI) EN VINO MEDIANTE ADSORCIÓN EN GRAFENO

**Laura Fernández Solís**, Ernesto Perino, Franco Bertolino, Germán Messina, Julio Raba, Pedro Aranda

Área de Química Analítica, Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia, Universidad Nacional de San Luis, Chacabuco y Pedernera, P.O. Box 375, 5700 San Luis, Argentina. Instituto de Química San Luis (INQUISAL - CONICET), Chacabuco y Pedernera, P.O.Box 375, 5700 San Luis, Argentina. paranda@unsl.edu.ar

### INTRODUCCIÓN

En la última década la determinación de las concentraciones de vestigios metálicos en productos alimenticios ha tomado considerable relevancia [1], demostrando gran utilidad, por ejemplo en el análisis de bebidas que presentan un alto potencial antioxidante, como el vino tinto. Esto se ha visto reflejado en las numerosas publicaciones que tratan el tema en revistas científicas de importante prestigio internacional [2-9]. Asimismo, la importancia de este tipo de estudios toma un carácter especial cuando está orientado a la determinación de analitos que son carcinogénicos en seres humanos.

En este contexto, las exigencias gubernamentales y de entes relacionados con la salud pública, son cada vez más estrictas con los niveles máximos permitidos para determinadas sustancias componentes o contaminantes de sustancias naturales o artificiales con las que el hombre debe interactuar cotidianamente [10-12].

La exposición de las poblaciones humanas a los compuestos del cromo (Cr) [VI] representa un problema de salud, por lo que el Instituto Nacional de Seguridad y Salud Ocupacional (NIOSH, por sus siglas en inglés) y la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC, por sus siglas en inglés) los consideran agentes carcinógenos [13, 14]. Si bien, el Cr [III] es un micronutriente esencial que juega un papel importante en el metabolismo de proteínas, azúcares y grasas, el Cr [VI] puede inducir daño genético [15].

Existen una amplia gama de técnicas analíticas para la determinación de vestigios de Cr, entre ellas podemos citar Espectrometría de Absorción Atómica (AAE), Espectrometría de Masas asociada al Plasma (ICP-MS).

La Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X (XRF) también se ha utilizado para el análisis y la especiación de Cr (III) y Cr (VI). La principal ventaja de esta técnica es su capacidad de análisis directo de muestras sólidas y líquidas, evitando la manipulación de la muestra o al menos reduciéndolo al mínimo. A su vez el uso de una etapa previa de preconcentración, permite el enriquecimiento del analito y en forma parcial o total la eliminación de los efectos de matriz. Se han utilizado diferentes sorbentes, para concentrar Cr antes del análisis por XRF, tales como materiales de intercambio iónico o derivados del carbono, como el grafeno].

### METODOLOGÍA

#### Objetivos

El objetivo del presente trabajo fue desarrollar un método, sencillo y selectivo para la preconcentración y determinación de Cr (VI) en muestras de vino tinto. Se propone el uso de una metodología de extracción en fase sólida (SFE), esta metodología une las ventajas de la SFE con las ventajas de cualquier método por XRF.

### EXPERIMENTAL

#### Reactivos y aparatos

El extractante cloruro de tricaprilmetilammonium ( $\text{CH}_3\text{N}[(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3]_3\text{Cl}$ ; Aliquat 336) se adquirió de Fluka, Suiza. La solución patrón de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  Cr (VI) se preparo

disolviendo 2,8290 g de dicromato de potasio ( $K_2Cr_2O_7$ , Merck, Darmstadt, Alemania) en agua ultra pura y diluyendo a un volumen final de 1000 mL. Las soluciones estándar de trabajo fueron preparadas a partir de esta solución por dilución gradual. Agua ultrapura (18,1 M  $\Omega$  cm) que se obtuvo de un purificador Barnstead (Iowa, EE.UU.)

El Óxido de grafeno se adquirió en Sigma Aldrich, USA, 2mg /mL.

Todos los reactivos fueron de grado analítico y la presencia de cromo no se detectó en el rango de trabajo.

Las mediciones se realizaron con un espectrómetro Philips PW1400 de fluorescencia de rayos-X. Para las mediciones se utilizó la línea de Cr  $K\alpha$ . Las condiciones fueron seleccionadas adecuadamente. El pH de las soluciones fue medido usando un pHmetro Orion 701 con electrodo Ag/AgCl. Para la agitación de la muestra se utilizó un agitador digital Orbital M-23 (Buenos Aires, Argentina).

### **Modificación de la superficie de grafeno**

30 mg de grafeno se dispersaron en una solución de Aliquat 336 al 5% en metanol mediante agitación ultrasónica por un período de 3 hs. Posteriormente se filtró, se lavó con agua destilada y finalmente se secó en estufa a 110 ° C.

### **Adsorción de Cr(VI) sobre el Grafeno modificado**

Para la extracción de Cr (VI) se utilizó como soporte sólido el grafeno modificados con Aliquat 336, la preconcentración fue realizada en “modo batch”.

El sólido modificado conteniendo Cr(VI) se filtró reteniéndose sobre papel de filtro, de esta manera se obtiene una película delgada para ser presentada directamente al espectrofotómetro. Las determinaciones se efectuaron por XRF.

### **RESULTADOS**

Estudio de las variables de la metodología propuesta, tales como el **Efecto del pH en la retención**, Se ajustaron soluciones de diferentes volúmenes conteniendo 1 mg  $L^{-1}$  de Cr (VI), a diferentes valores de pH, usando hidróxido de sodio o ácido clorhídrico. El Cr(VI) contenido en dichas soluciones fue preconcentrado según el procedimiento antes descrito y su concentración fue determinada por FRX. Los valores de cuentas más altos se obtuvieron para un rango de pH entre 5 y 9, por lo tanto fue seleccionado para los experimentos posteriores un pH de 7,5.

Otra de las variables que se estudiaron, **Volumen de muestra y factor de preconcentración**, debido a la importancia que representa el efecto del volumen de muestra sobre el factor de preconcentración y el porcentaje de recuperación de Cr en la fase sólida, se realizaron experiencias con el fin de optimizar este parámetro. El Cr(VI) fue cuantitativamente recuperado dentro de un intervalo de volúmenes entre 10-100 mL.

### **CONCLUSIONES**

Este sistema de preconcentración nos permitió la determinación de Cr(VI) en muestras de vino en niveles de los ppb. El alto factor de enriquecimiento obtenido nos animó a proponer este método de preconcentración como una herramienta valiosa para el análisis de trazas de Cr(VI) mediante FRX, ya que se logró mejorar los límites de detección de esta técnica al orden de las ppb. Asimismo se ha eliminando el paso previo de elusión del analito, disminuyendo el consumo de reactivos y la manipulación de las muestras. La reproducibilidad y precisión del método desarrollado fueron excelentes.

### **Referencias Bibliográficas**

- [1] H. G. Seiler, A. Sigel, H. Sigel (eds.), *Handbook on Toxicity of Inorganic Compounds*, Marcel Dekker, New York, 1994, p. 283.
- [2] J. L. Manzoori, G. Karim-Nezhad, *Anal. Chim. Acta.* 521 (2004) 173.

# XXXI Congreso Argentino de Química

25 al 28 de Octubre de 2016 Asociación Química Argentina

Sánchez de Bustamante 1749 – Ciudad de Buenos Aires – Argentina

The Journal of The Argentine Chemical Society Vol. 103 (1-2) January – December 2016 ISSN: 1852 -1207

Anales de la Asociación Química Argentina AAQAE 095 - 196

- [3] L. Li, B. Hu., L. Xia, Z. Jiang, *Talanta* 70 (2006) 468.
- [4] A. Taylor, S. Branch, D. Halls, M. Patriarca and M. White, *J. Anal. At. Spectrom.* 17 (2002) 414.
- [5] M. F. Silva, S. Cerutti, L. D. Martinez, *Microchim. Acta* 155 (2006) 349.
- [6] F. Shemirani, N. Shokoufi, *Anal. Chim. Acta* 577 (2006) 238.
- [7] T. A. Maranhao, D. L. G. Borges, M.A.S. da Veiga, A. J. Curtius, *Spectrochim. Acta B* 60 (2005) 667.
- [8] C. G. Yuan, G. B. Jiang, Y. Q. Cai, B. He, J. F. Liu, *At. Spectrosc.* 25 (2004) 170.
- [9] P. Cava-Montesinos, M. Luisa Cervera, A. Pastor, M. de la Guardia, *Talanta* 62 (2004) 175–184.
- [10] *Second National Report on Human Exposure to Environmental Chemicals*, NCEH Pub. No. 02-0716, Centers for Disease Control, Atlanta, GA, 2003, pp. 1–251.
- [11] Z-L. Fang, *Spectrochimica Acta Part B*, 1998, **53**, 1371-1379.R.
- [12] V.K Gupta, R. Chandra, , I Tyagi, M Verma, Removal of hexavalent chromium ions using CuO nanoparticles for water purification applications, *Journal of Colloid and Interface Science*, (2016) 478, 15, 54-62.
- [13] CDPC Chromium Draft for Public Comment U.S. Department of Health and Human Services Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry Comment Period Ends: February 18, 1992.
- [14] IARC, International Agency for Research on Cancer. Chromium, Nickel and Welding: Summary of Data Reported and Evaluation. Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, WHO 1997; 49: pp. 257.
- [15] EPA, Environmental Protection Agency. Toxicological review of hexavalent chromium: In Support of Summary Information on the Integrated Risk information System (IRIS), 2010. Office of Research and Development, Washington, DC.