

Detección de Contaminantes Orgánicos sobre Superficies Pasivas por Espectroscopia Raman Estimulada

Investigación

Dr. Jorge Medina Valtierra^{1,2}, Dr. Cirilo Medina Gutiérrez³, Ing. Silvia J. Campos Reyna¹

¹Departamento de Ingeniería Química y Bioquímica

Instituto Tecnológico de Aguascalientes, Av. A. López Mateos No.1801 Ote.

Fracc. Bona Gens, Aguascalientes 20256, Ags. Tel.: 01(449) 9105002 Ext.159, fax: 01 (449) 9700423

²Centro de Investigaciones en Óptica, A. C., Unidad Aguascalientes. Prol. Constitución No. 607,

Fracc. Reserva de Loma Bonita, Aguascalientes 20200, Ags.. E-mail: jormeval@yahoo.com

³Centro Universitario de los Lagos, U. de Guadalajara, Lagos de Moreno, Jal.

Resumen

Entre las docenas de compuestos orgánicos aromáticos que conforman una parte de la contaminación en el ambiente de una ciudad, el naftaleno es un compuesto orgánico semi-volátil (COS) presente en una buena concentración. El naftaleno o también llamado naftalina es un sólido blanco que se evapora fácilmente y se produce naturalmente cuando se queman combustibles, también cuando se quema tabaco o madera se produce naftalina. La exposición a grandes cantidades puede dañar o destruir una porción de los glóbulos rojos. Esto puede hacer que el número de glóbulos rojos disminuya hasta que su cuerpo reemplace las células destruidas. Esta condición se llama anemia hemolítica. Se han descrito numerosos casos de anemia hemolítica en niños, incluso en recién nacidos, ya que la naftalina puede pasar de la sangre de una mujer embarazada a la sangre del feto. En este trabajo, se ha seleccionado el naftaleno como molécula modelo porque da un espectro Raman con picos bien definidos en un rango entre 500 y 3000 cm^{-1} . La espectroscopia Raman de superficie promovida (SERS) se usó para la detección de unos cuantos micro-gramos de naftaleno adsorbido sobre papel filtro modificado. La modificación consistió en aplicar un recubrimiento de nano-partículas de Ag^0 sobre el papel usando dos métodos en los cuales se realiza una reacción química de reducción de un compuesto de plata. Al aplicar ésta técnica espectroscópica usando solo papel filtro se determina una cantidad mínima detectable por Raman convencional. Este valor *cmd* encontrado para el naftaleno, se toma como referencia para probar bajo la misma metodología, papel filtro con recubrimiento de nano-partículas de Ag^0 . Bajo la técnica SERS la señal de los picos detectados fue mucho mayor, posibilitando la cuantificación de este contaminante atmosférico en cantidades menores al *cmd* encontrado.

Palabras clave: SERS, espectroscopia Raman, naftaleno

Introducción

Diversos estudios han encontrado que las partículas urbanas son una mezcla compleja de compuestos orgánicos e inorgánicos donde el fragmento orgánico es el material predominante [1]. Los compuestos aromáticos primarios originados por el quemado de combustible en vehículos e industrias entre otras fuentes, incluyendo n-alcanos (C_{17} - C_{36}), alquenos, aromáticos y poli-aromáticos, se adsorben sobre la superficie de partículas mismas que se depositan en el suelo, paredes y ventanas. Otros compuestos derivados de estos primeros llamados secundarios, se forman de la oxidación posterior en la atmósfera donde se incluyen ácidos carboxílicos, aldehídos, cetonas esteres, fenoles y dioxinas. Todos estos compuestos provocan riesgos en la salud de los habitantes siendo lo más común las enfermedades respiratorias. La composición del fragmento inorgánico de partículas urbanas indican que el sulfato, nitrato, y cloruro comprenden la porción mayor (~30%) seguidos por el material insoluble (mineral) (~20%), amonio (~5%) y metales (~5%) [2]. La mayoría de los estudios de caracterización se han enfocado en el fragmento orgánico, específicamente a la caracterización de hidrocarburos poli-aromáticos (PAH), n-alcanos, y ácidos mono-carboxílicos. Butt en 2003, estudió la variación estacional y espacial de hidrocarburos poli-aromáticos y n-alcanos depositados en películas inertes desarrolladas en ventanas [3]. Las estaciones de monitoreo que se usan actualmente, son muestreadores de altos volúmenes que tienen una bomba para llevar el aire a un receptáculo. En esta parte se suele tener un filtro o una membrana especial donde se atrapan los contaminantes presentes en el aire. El equipo usado es costoso, estático, requiere mantenimiento y gasta constantemente energía que lo convierte en un proceso impráctico desde varios puntos

de vista. Su uso principal y quizá su única ventaja es que analiza compuestos volátiles en la atmósfera así como partículas sólidas. Se han probado otras alternativas para espacios cerrados [4] y abiertos [5], y resultando ser una gran novedad que no requieren electricidad y un mínimo de mantenimiento siendo su aplicación complementaria en el análisis de compuestos orgánicos semi-volátiles (COS), sulfatos y nitratos así como la clasificación y análisis de partículas pequeñas.

En este proyecto se usaron tiras de papel filtro como representantes de una superficie pasiva e inerte donde se pueden acumular los contaminantes presentes en el aire, una vez que se use este tipo de papel filtro en un dispositivo muestreador o en una estación de monitoreo. La técnica SERS será probada como una nueva alternativa técnica y económicamente viable en la detección directa de contaminantes orgánicos adsorbidos en un sólido. La detección es primeramente realizada sobre el papel filtro tal como se recibe y en otros experimentos, después de añadirle una cantidad adecuada de un coloide de plata seguido de un análisis por la técnica Raman. El compuesto llamado Naftaleno fue usado como una molécula modelo en cantidades dentro y menor de niveles de microgramos, con el fin de optimizar el sistema de muestreo.

El naftaleno es una molécula orgánica viable para usarse como molécula modelo, donde las esferas grandes representan átomos de carbono y las esferas pequeñas son átomos de H. La estructura detallada de este compuesto se muestra en la figura 1.

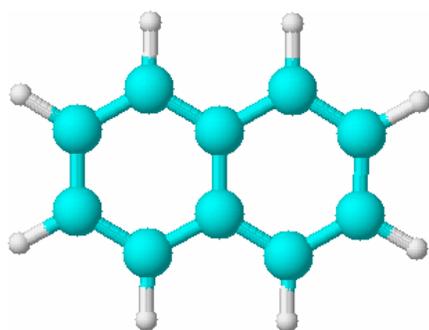


Figura 1. Estructura detallada del naftaleno

Las características y el espectro FT-Raman para una muestra estándar del naftaleno encontrados en la literatura se presentan en la tabla 1 y en la figura 2 [6].

Frecuencia	Desviación	Intensidad
513.8	0.31	29
763.8	0.31	30
1021.6	0.49	11
1147.2	0.34	6
1382.2	0.31	100
1464.5	0.29	12
1576.6	0.29	16
3056.4	0.41	32

Tabla 1. Características Raman promedio del naftaleno

Sin embargo para fines prácticos, es posible obtener un espectro entre 400 y 1800 cm^{-1} ya que el pico más intenso es el de alrededor de 1382 cm^{-1} . El espectro Raman del naftaleno marca Aldrich (184500-250G) obtenido con el equipo usado en este trabajo, se presenta en la figura 3.

Las diferencias en los espectros se debe a la fuente del compuesto químico y al equipo Raman usado para su obtención.

La metodología para los análisis espectroscópicos se realizó en un equipo Raman portátil marca Ocean

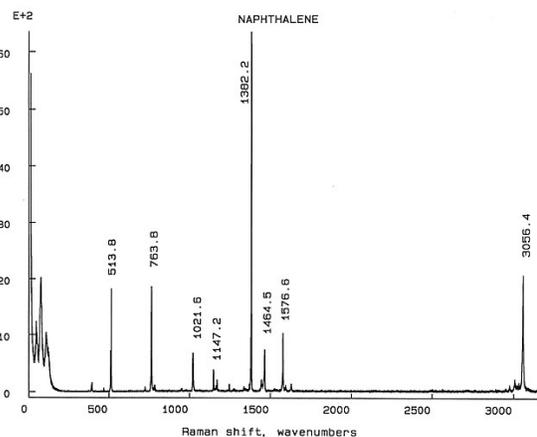


Figura 2. Espectro FT-Raman para un estándar del naftaleno (Mallinckrodt #94848)

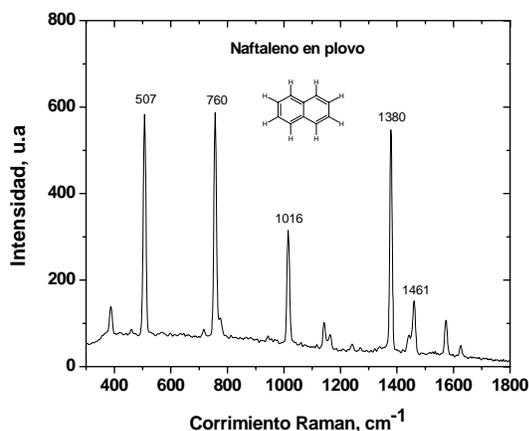


Figura 3. Espectro Raman parcial para el naftaleno usado en este trabajo

Optics modelo R3000HR y que cuenta con un diodo láser de 785 nm (NIR) y 150 mW que se dirige con fibra óptica hasta el porta-muestras.

Objetivo

El objetivo principal en este trabajo es obtener un diagnóstico ambiental de contaminantes orgánicos, práctico y rápido que se obtiene por la técnica SERS sobre superficies pasivas.

Metodología Experimental

Para la realización de este proyecto específico, la metodología experimental se dividió en varias etapas que comprenden desde la formación de un recubrimiento de nano-partículas de plata sobre papel filtro hasta la evaluación espectroscópica de trazas de un contaminante orgánico depositado en:

- A) Papel filtro con recubrimiento de nano-partículas de plata puesto por el Método A.
- B) Papel filtro con recubrimiento de nano-partículas de plata puesto por el Método B.

Se seleccionó el papel filtro porque no da señal Raman con el laser usado y porque este material es el usado en las estaciones de monitoreo y además, es una superficie capaz de retener e inmovilizar las nano-partículas de plata y compuestos orgánicos a bajas concentraciones. Se utilizaron como sustratos tiras de papel filtro con las medidas de un porta-objetos y sin previo tratamiento.

A continuación se detalla la metodología aplicada.

Preparación de las soluciones de $AgNO_3$ y de $NaBH_4$

1. Se prepara una solución 1×10^{-3} M de $AgNO_3$, al mezclar 0.0424 gr de $AgNO_3$ y 250 ml de agua des-

ionizada. La solución se pasa a un matraz Erlenmayer que se mantiene tapado y cubierto con papel aluminio.

2. Después se prepara una solución 2×10^{-3} M de $NaBH_4$ al mezclar 0.0189 gr de $NaBH_4$ y 250 ml de agua des-ionizada. La solución se pasa a un matraz Erlenmayer que se mantiene tapado y enfriado entre 0 y 4 °C.

Preparación del sol de nano-partículas de plata

La preparación de las nano-partículas de plata conlleva los siguientes pasos:

3. La preparación del sol de Ag^0 se hace como sigue: 1.0 ml de la solución de $AgNO_3$ (Aunque puede ser entre 0.5 y 1.0 ml) se adiciona lentamente a 3.0 ml de la solución de $NaBH_4$ que debe estar fría y en un vial grande con tapa roscada. Una vez vertida la porción de la solución de $AgNO_3$, el vial se cierra y se agita vigorosamente hasta formar el sol de un tono verdoso.

Deposición de nano-partículas de plata sobre papel filtro

Método A: Una tira de papel filtro se sumerge dentro de la solución de $AgNO_3$, se saca y se deja escurrir unos 30 seg sobre una toalla o sobre un pañuelo de papel. En seguida se aplica un rociado de la solución de $NaBH_4$ sobre el papel filtro colocado verticalmente por unos 30 seg. también y a una distancia de unos 20 cm. [7].

Método B: 5 porciones del sol de Ag^0 de 10 μ l cada una son esparcidos sobre la tira de papel usando una jeringa cromatográfica. Entre cada aplicación de 10 μ l la tira de papel se seca con aire caliente. Para el diseño de experimentos, se pueden obtener 6 superficies muestreadoras.

Detección de la concentración mínima de contaminante orgánico adsorbido sobre el papel filtro

En este punto se maneja una tira de papel filtro sin recubrimiento de plata que debe conllevar todos los experimentos realizados en las otras muestras. Se prepararon 40 ml de una solución saturada de naftaleno en etanol con una concentración final de 0.48 M, que equivale a tener 0.062 gr de naftaleno/ml y que también equivale a tener una solución de naftaleno de 62 ppm.

Los pasos en la aplicación de la técnica Raman son:

1. En una zona marcada de la tira de papel filtro, se esparcen varias gotas de la solución de naftaleno. Después de aplicar cada gota se deja que seque y se hace una medición con el equipo portátil Raman.

2. Llega un momento en que se detectan levemente los picos Raman característicos del naftaleno, conociendo el peso promedio de cada gota y el número de gotas aplicadas se determina la cantidad mínima detectable (*cmd-1*) del compuesto orgánico sobre la superficie muestreadora.

El valor *cmd-1* encontrado para el naftaleno de acuerdo a la metodología arriba descrita, se toma como referencia para probar bajo ésta metodología, una tira de papel con recubrimiento de nano-partículas de Ag^0 , tal como se describe adelante.

Detección de la concentración mínima de contaminante orgánico adsorbido sobre el papel filtro con recubrimiento de nano-partículas de plata

Aquí se maneja una tira de papel filtro con recubrimiento de plata como superficie muestreadora y que es el objetivo principal de este proyecto.

Los pasos en la aplicación de la técnica Raman para este proceso son.

3. En una zona marcada de la tira de papel filtro, se esparcen varias gotas de la solución de naftaleno. Después de aplicar cada gota se deja que seque y se hace una medición con el equipo portátil Raman.

4. Con un número más bajo de gotas aplicadas, se detectan levemente los picos Raman característicos del naftaleno, conociendo el peso promedio de cada gota y el número de gotas aplicadas se determina una segunda cantidad mínima detectable (*cmd-2*) del compuesto orgánico sobre la superficie muestreadora.

5. Si aplicamos el mismo número de gotas que se usaron para determinar el *cmd-1*, en la superficie con nano-partículas de plata se debe tener una mejor señal de los picos Raman del naftaleno.

En todos los casos, se puede hacer una curva de calibración considerando la cantidad de contaminante orgánico depositado sobre la superficie y la intensidad del pico Raman de 1380 cm^{-1} del naftaleno.

Resultados

Como se notó en el espectro Raman para el naftaleno en forma de polvo, son tres los picos más intensos y cualquiera de ellos se puede usar para hacer una cuantificación del contaminante.

En la figura 4 se presentan los espectros Raman sobre el papel filtro impregnado con gotas de la solución diluida de naftaleno. Se nota que existe una

relación entre la cantidad depositada y la señal de los picos.

Si tomamos el pico de 788 cm^{-1} , se puede determinar la cantidad *cmd* para el naftaleno y que corresponde al espectro obtenido con dos gotas de la solución diluida de naftaleno.

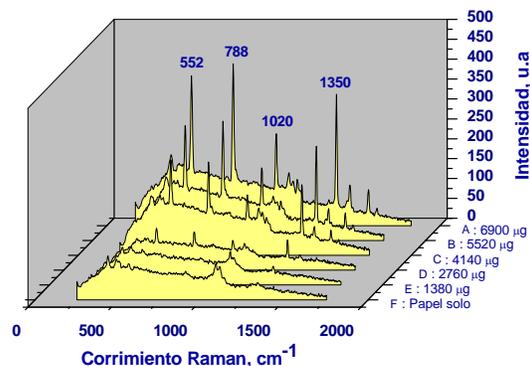


Figura 4. Espectros Raman para naftaleno sobre papel filtro

De aquí resulta que la cantidad mínima detectable sobre papel, *cmd-1* de $2760\text{ }\mu\text{g}$ de naftaleno en el área ocupada por una gota de ésta solución de aproximadamente 1.5 cm de diámetro.

Al momento de usar las tiras de papel con recubrimiento del coloide de nano-partículas de Ag^0 , la intensidad de las señales en los espectros Raman debe aumentar considerablemente y cantidades mucho menores del contaminante podrán ser detectadas y medidas. En el caso del método A (figura 5), el aumento de la señal no fue tan notorio y además las muestras presentaron un fondo grande posiblemente debido a uno o varios componentes que se formaron y permanecieron encima de la superficie del papel.

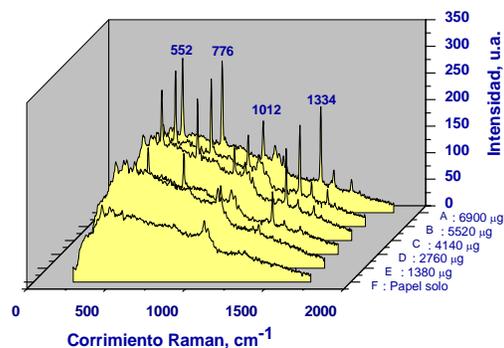


Figura 5. Espectros Raman para naftaleno sobre nano-partículas de Ag^0 del método A

En el caso del método B (figura 6), se obtuvieron mejores resultados ya que inclusive con la aplicación de una sola gota se empiezan a notar los picos característicos del naftaleno siendo la cantidad de 1380 μg el valor definido como *cmd-2*.

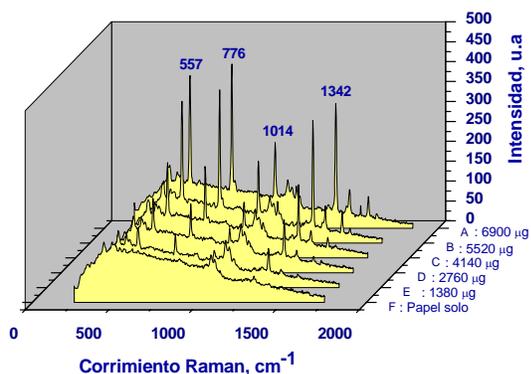


Figura 6. Espectros Raman para naftaleno sobre nano-partículas de Ag^0 del método B

Esta técnica está dirigida a determinar y cuantificar bajas cantidades de contaminante ya que con altas cantidades se puede detectar contaminante sobre contaminante, lo que se nota en los experimentos reportados arriba ; para cantidades grandes de naftaleno no importa tanto la superficie o sustrato usado, la intensidad de los picos es muy semejante.

Para diferenciar el uso de papel solo y de papel con sustrato de plata, se prepararon más muestras con el método B y se seleccionaron las mejores para comparar las intensidades del naftaleno cuando se agrega una gota y dos gotas sobre el papel. La figura 7 presenta estos resultados.

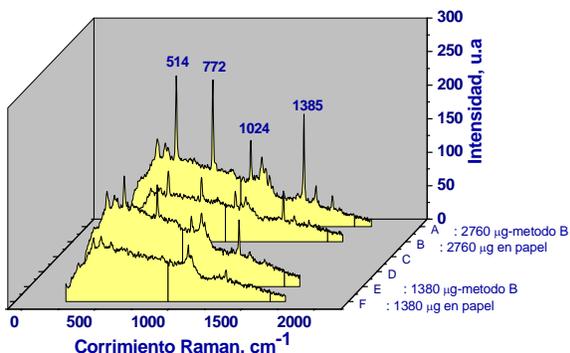


Figura 7. Comparación de espectros Raman para naftaleno sobre papel y nano-partículas de Ag^0 del método B

En los espectros presentados en la figura 7 se notan mejor las diferencias de intensidad de los picos cuando se usa el sustrato de plata sobre el papel. La intensidad de algunos picos obtenida sobre sustrato de plata por el método B es hasta de 4 veces con respecto a su intensidad obtenida sobre el papel. Lo que pudiera representar que este contaminante se puede detectar y cuantificar con el método aplicado en una cantidad 4 veces menor a 2760 μg .

Otra cosa importante es el leve cambio de posición de los picos cuando se coloca naftaleno solo en papel que cuando se deposita sobre el sustrato de plata. En la figura 8, donde se ponen los espectros en dos dimensiones, se compara la posición de los picos para dos gotas de la solución sobre papel y sobre el sustrato de plata. Esto es una evidencia de que realmente se está dando el fenómeno superficial SERS al tener nuevos enlaces o al menos vibraciones un poco diferentes debido al anclaje de la molécula sobre las nano-partículas de plata.

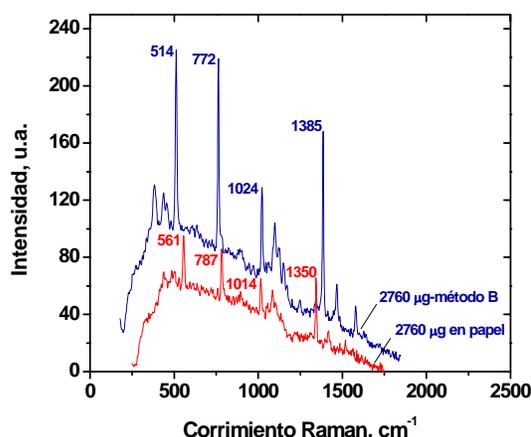


Figura 8. Comparación de la posición de los picos Raman para naftaleno sobre papel y nano-partículas de Ag^0 del método B

Lo anterior se ilustra en la figura siguiente donde se nota que el naftaleno se puede enlazar con la superficie de nano-partículas de plata de algún modo, se sabe que el modo de enlace y la aglomeración de moléculas orgánicas alrededor de una sola nano-partícula es la clave que amplifica la señal Raman hacia el sistema de detección.

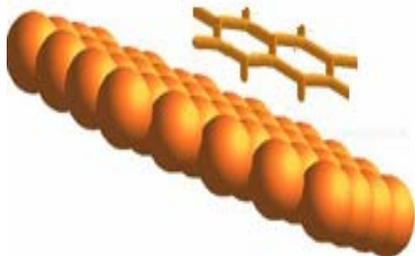


Figura 9. Esquema de la posible interacción del naftaleno con la superficie de una nano-partícula

En éste último caso, se forma un nuevo enlace en la molécula de naftaleno para sostenerse sobre una nano-partícula de plata lo que provoca pequeños cambios en la vibración de los enlaces propios de la molécula y que se manifiestan como desplazamientos de las señales a posiciones cercanas.

Conclusiones

Se realizó la detección y cuantificación de contaminantes atmosféricos impregnados con aerosol y usando el método A que está descrito en la literatura. En este trabajo tal método no dio resultados aceptables.

La detección y cuantificación de contaminantes atmosféricos impregnados directamente y usando el método B es realizada por primera vez y reportada en este trabajo. Este método ha sido aplicado para la detección de trazas de naftaleno con resultados satisfactorios.

La posibilidad de tener un monitoreo permanente de contaminantes atmosféricos es muy alta e interesante si se optimiza la deposición del sol de plata sobre el papel o sobre otro sustrato y si se usa un dispositivo o equipo adecuado a la metodología de monitoreo propuesta.

Referencias

- [1] Cautreels, W. and Van Cauwenburghe, K., (1978), "Experiments on the distribution of organic pollutants between airborne particulate matter and the corresponding gas phase". *Atmosph. Environ.* 12, 1133-1141.
- [2] Harrison, R.M. and Jones, M.R., (1995), "The chemical composition of airborne particles in the UK atmosphere". *Sci. Total Environ.* 168, 195-214.
- [3] Butt, C., (2003), "Chemical and physical characterization of organic films on an impervious surface". *Environ. Sci. & Technol.*, 37, 2340-2349.
- [4] Harner, T., Farrar, N., Shoeib, M., Jones, K., Gobas, F., (2003), "Characterization of polymer-coated glass as a passive sampler for persistent organic pollutants". *Environ. Sci. Technol.* 37, 2486-2496.
- [5] Pozo, K., Harner, T., Shoeib, M., Urrutia, R., Barra, R., Parra, O., Focardi, S., (2004), "Passive-Sampler Derived Air Concentrations of Persistent Organic Pollutants on a North-South Transect in Chile". *Environ. Sci. Technol.* 38, 6529-6537.
- [6] www.chemistry.ohio-state.edu/~rmccreer/freqcorr/shift.html - 4k
- [7] Ayora, M. J., Ballesteros, L., Pérez, Rupérez, A., Laserna, J.J., (1997), "Detection of atmospheric contaminants in aerosols by surface-enhanced Raman spectroscopy". *Analy. Chim. Acta* 355, 15-21.