

# SOLUBILIZACION DE LA DITIZONA Y SUS COMPLEJOS DE MERCURIO, PLOMO Y CADMIO EN MEDIO MICELAR Y SU APLICACIÓN EN EL ANÁLISIS ESPECTROFOTOMÉTRICO

Christian Jacinto Hernández<sup>a</sup> y Gina Chiarella Mansilla<sup>b</sup>

Laboratorio de Química Analítica e Instrumental, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería

E-mail: <sup>a</sup>christian@uni.edu.pe, <sup>b</sup>gchm@uni.edu.pe

Recibido el 06 de febrero del 2006; aceptado el 06 de marzo del 2006

El presente trabajo informa acerca de la solubilización de la ditizona y algunos de sus complejos metálicos en medio acuoso por agregado del surfactante no-iónico Tritón X-100 estabilizado con ácido clorhídrico, y estudiados mediante sus espectros moleculares de absorción en el visible. Esta propiedad se utilizó para el análisis espectrofotométrico de mercurio (II), plomo (II) y cadmio (II), obteniendo sus absorptividades molares (Hg(II): 72 000, Cd (II): 41 000), rangos de pH óptimos (Hg(II): 1 – 4, Pb (II): 4,5 – 8,5, Cd(II): > 13), rango lineal (Hg(II): 0 – 3,3 ppm, Pb(II): 0 – 1,9 ppm, Cd(II): 0 – 0,6 ppm) y estabilidad en el tiempo. Este método es alternativo a los métodos clásicos por extracción con solventes, además es ventajoso por ser mas rápido, menos tedioso, elimina el uso de solventes orgánicos tóxicos y es menos costoso. También se aplica el método ensayado para el análisis de Cd(II) disuelto en aguas del Río Rímac.

Palabras claves: Ditizona, surfactante, micela, Tritón X-100, espectrofotometría.

In this work, present a study about the solubilization of the ditizona and their metallic complexes at aqueous medium by the no-ionic surfactante Tritón X-100 stabilized with hydrochloric acid, and these were studied by spectrophotometry of molecular absorption. This was used for the spectrophotometric analysis of mercury (II), lead (II) and cadmium (II) obtaining molar absorptivity (Hg(II): 1 – 4, Pb (II): 4,5 – 8,5, Cd(II): > 13); pH range (Hg(II): 1 – 4, Pb (II): 4,5 – 8,5, Cd(II); lineal range (Hg(II): 0 – 3.3 ppm, Pb(II): 0 – 1.9 ppm, Cd(II): 0 – 0,6 ppm) and stability. This method is alternative to extraction with solvents, besides being quick, less tedious, it eliminates the use of toxic organic solvents and it is less expensive.

Keywords: Dithizone, surfactant, micelle, Tritón X-100, spectrophotometry.

## 1. INTRODUCCIÓN

### La Ditizona y su aplicación en el análisis de metales

La ditizona o difeniltiocarbazona (3-mercapto-1,5-difenilformazan), es un reactivo orgánico muy conocido para análisis espectrofotométrico de metales. Se disuelve en medio acuoso alcalino (20 g/L) pero es prácticamente insoluble en agua a pH < 7 ( $5,0 - 7,2 \times 10^{-5}$ ) [1]. Su solubilidad en cloroformo a temperatura ambiente es aproximadamente 2 g/100 mL, y en tetracloruro de carbono casi 0,05 g/100 mL. Estos dos solventes son usados casi exclusivamente para el análisis espectrofotométrico de metales pesados con ditizona y son adecuados para la concentración del analito e incremento de la sensibilidad del análisis, además de poder eliminar interferentes y componentes de la matriz. Pero este método sufre de algunas desventajas, como es el uso de solventes orgánicos clorados muy tóxicos y tiempo de análisis mas largos.

### Surfactantes

Los surfactantes son moléculas anfifílicas que poseen un grupo polar (grupo hidrofílico) y un grupo no polar (grupo liofílico) muy similar a los detergentes y jabones [2]. Dependiendo de la naturaleza del grupo hidrofílico y su ionización en medio acuoso, los surfactantes pueden ser clasificados como: *aniónicos* (el grupo hidrofílico de la molécula produce una carga negativa), *catiónico* (el grupo hidrofílico de la molécula produce una carga positiva), *zwitteriónico* (ambas cargas positiva y negativa pueden estar

presente en el grupo hidrofílico de la molécula) y *no iónico* (el grupo hidrofílico no produce carga iónica aparente).

El Tritón X-100 es un surfactante no-iónico (utilizado en esta investigación) que tiene un promedio de 9,5 unidades de oxido de etileno por molécula en la parte hidrofílica y un peso molecular promedio de 625. La Figura 1 muestra la estructura del Tritón X-100.

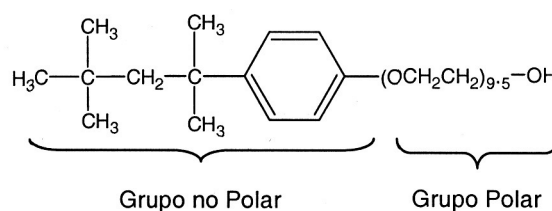


Figura 1. Estructura del Tritón X-100.

### Formación de Micelas

En soluciones muy diluidas las moléculas del surfactante disuelto existen como monómeros, pero cuando su concentración excede un mínimo, llamado concentración micelar crítica (cmc), se asocian espontáneamente para formar agregados moleculares (micelas).

Las micelas son bastante pequeñas (diámetro de 3 - 6 nm) por lo que las propiedades macroscópicas de sus soluciones se aproximan a la de una solución homogénea, así éstas no se pueden filtrar usando los métodos convencionales, y no provocan dispersión de la luz en la

espectrofotometría convencional. La solubilización de los surfactantes se realiza a través de la formación de micelas.

Las micelas pueden ser de diferentes tipos, dependiendo del medio. En medio acuoso, las micelas tienen el grupo polar orientado a la fase acuosa y el grupo hidrofóbico al interior de éste formando las micelas normales, y en medio no acuoso, la estructura de la micela es similar pero inversa formando las micelas reversas.

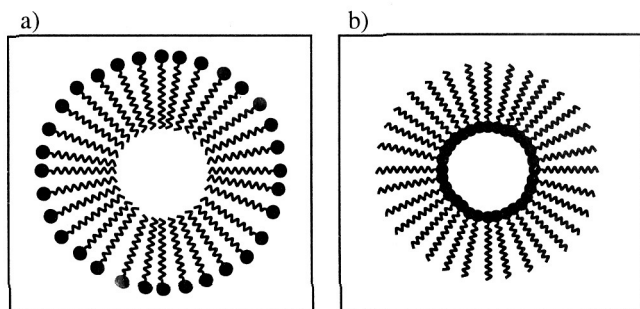


Figura 2. Tipos de micelas, a) Micela normal y b) micela reversa

### Solubilización micelar de los Surfactantes

Una importante aplicación analítica de las micelas de surfactantes no-iónicos es la capacidad de disolver algunos complejos metálicos poco solubles en solución acuosa, evitando así extracciones con solventes orgánicos. Hinze [3] ha realizado estudios del uso de surfactantes no-iónicos junto con ligandos orgánicos no-ionizados, tales como 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN), 4-(2-piridilazo)-resorcinol (PAR), y 8-quinolinol. Publicaciones recientes han informado que el Tritón X-100 proporciona un medio apropiado para solubilizar complejos metálicos, en efecto Cheng-Gin [4] investigó la sensibilidad y selectividad de la determinación de cadmio con catión (4'-p-nitrofeniltriazénobenceno) en presencia de surfactantes no-iónicos.

En el presente trabajo se estudió la solubilización de la ditizona y los ditizonatos de Hg(II), Pb(II) y Cd(II) en medio micelar de Tritón X-100 (surfactante no-iónico) estabilizados en ácido clorhídrico, y se evalúa algunas variables para su utilización en el análisis espectrofotométrico de estos metales.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### Reactivos y equipos

El surfactante Tritón X-100 se obtuvo de J. T. Baker, las sales de cloruro de mercurio (II), nitrato de plomo y cloruro de cadmio fueron de grado P. A. Las medidas espectrofotométricas en el visible se realizaron en un espectrofotómetro Perkin Elmer, modelo Lambda 10, con celdas de 1,00 cm. Las medidas de pH se realizaron con un potenciómetro Orión y electrodo de vidrio combinado Orión. Las medidas de Absorción Atómica se llevaron a cabo en un Espectrofotómetro de Absorción Atómica Shimadzu, modelo AA-6701F.

### Solución saturada de ditizona en Tritón X-100

Se preparó una solución de Tritón X-100 al 5 % en HCl 0,1 M. A 15 mL de esta solución se adicionó 5 mg de ditizona, se agitó y filtró. Se prepararon otras soluciones de ditizona, disolviendo 10 y 15 mg del reactivo en 15 mL de la solución de Tritón X-100 preparada. También se preparó distintas soluciones de ditizona en diferentes concentraciones de Tritón X-100 (1 y 10 %). Los espectros UV-Visibles de estas soluciones se registraron en el rango de 350 a 750 nm, y la estabilidad de estas muestras en el tiempo se determinó a partir de los espectros.

### Preparación de los complejos de Hg(II), Pb(II) y Cd(II) con ditizona y obtención de sus espectros moleculares

Las soluciones de los complejos metálicos con ditizona se prepararon según la Tabla 1.

Tabla 1. Preparación de las soluciones de los complejos metálicos con ditizona en medio micelar de Tritón X-100 disueltos en 25 mL.

Metal	Vol. de solución metálica (mL) de 100 ppm	Vol. de Buffer (mL)	Vol. de ditizona saturada en Tritón X-100 al 10 % (mL)	pH
Hg(II)	1	3	2,5	< 2
Pb(II)	1	-	7	6
Cd(II)	0,5	4	6	> 13

La solución buffer para el análisis de Hg(II) era HCl 1 N y para el Cd(II) NaOH 10 %. Para el caso del análisis de Pb(II) se controló el pH con solución de HCl y/o NaOH 1 N en forma cuidadosa. Los espectros visibles de estas soluciones se registraron en el rango de 350 a 750 nm y se determinaron las longitudes de onda de máxima absorción para los complejos obtenidos.

### Análisis espectrofotométrico de Hg(II), Pb(II) y Cd(II)

Se prepararon las soluciones de los distintos complejos metálicos según el procedimiento de la Tabla 1 variando la cantidad del ión metálico; a la longitud de onda máxima ya determinada, se estudió la influencia del pH, estabilidad, absorptividad molar y rango lineal.

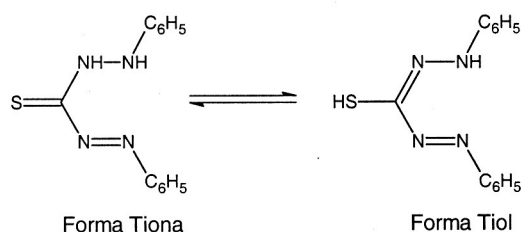
### Determinación de Cadmio disuelto en aguas del Río Rímac (altura del puente Los Ángeles en Chaclacayo)

La muestra de agua se recolectó en frascos de polietileno. Se tomó un volumen de 1 L y se agregó 1,5 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado. Se filtró al vacío con papel Whatman No 42 y se concentró a 25 mL por evaporación a 90 °C. Se tomaron 3 mL de la muestra, se neutralizó con NaOH 1 N y se analizó según el procedimiento para la determinación de cadmio. Se agrega 6 mL de la ditizona disuelta en Tritón X-100 al 10 %, 4 mL de NaOH al 10 % y se enrasa a 25 mL con agua destilada. Se lee la absorbancia a 532 nm con blanco agua destilada y blanco de reactivos. Para la medida de absorbancia se toma el valor corregido restando la absorbancia del blanco de reactivos. Se prepara una curva de calibración de manera similar.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

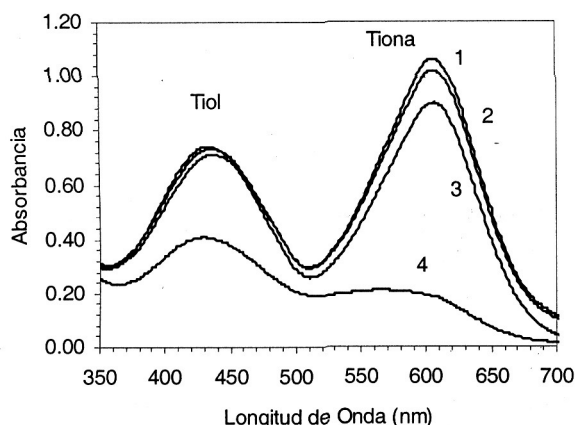
#### Estabilidad de la ditizona

Según Sandell [1] la ditizona en solución clorofórmica se presenta en equilibrio tautomérico, la forma tiol y la forma tiona según muestra la Figura 3.



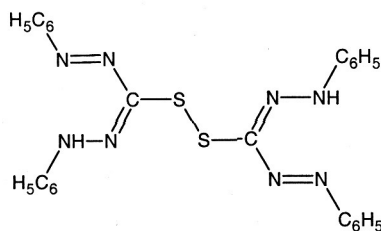
**Figura 3.** Equilibrio tautomérico de la ditizona en soluciones clorofórmicas.

Estas dos formas corresponden a los picos de la Figura 4, el pico de absorción de mayor longitud de onda corresponde a la forma tiona. Este espectro también muestra que la ditizona se considera prácticamente estable dentro de los 35 minutos. A los dos días se muestra la descomposición de la ditizona.



**Figura 4.** Espectro de la Ditizona en medio Micelar de Tritón X-100 al 5% en función del tiempo. 1) 20 min. 2) 35 min. 3) 110 min. y 4) 2 días.

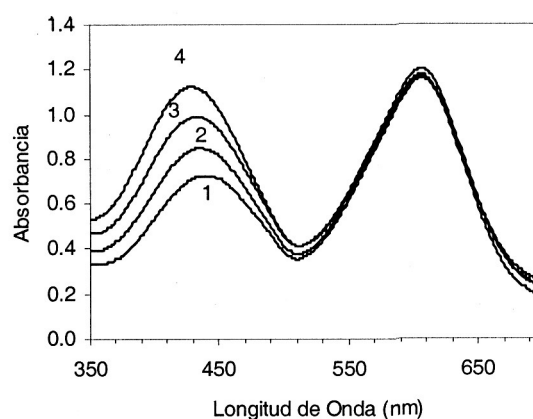
La descomposición de la ditizona se debe a su oxidación, según Irwing y Kiwan [5] puede ser:



**Figura 5.** Estructura de uno de los productos de oxidación de la ditizona, el bis-1,5-difenilformazán-3-il-disulfuro.

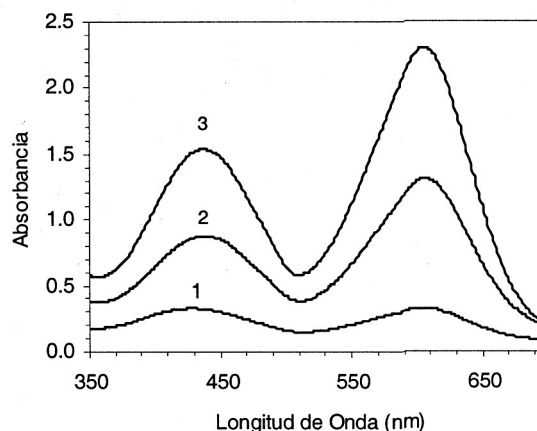
#### Solubilidad de la ditizona

El espectro visible de diferentes cantidades de ditizona disueltas en Tritón X-100 al 5% se muestran en la Figura 6. Estos resultados indican que la forma Tiona se satura (el pico a mayor longitud de onda), y solo la forma Tiol (el pico a menor longitud de onda) aumenta su intensidad de absorción al aumentar la cantidad de ditizona que se disuelve en Tritón X-100. Este hecho se puede explicar si consideramos que hay un equilibrio entre la ditizona sólida y la ditizona disuelta, al disolver más ditizona ésta pasa a la forma Tiol aumentando la intensidad de su pico de absorción. Quizás la solubilización de la forma tiol de la ditizona sea en el interior de la parte etoxilada de la micela [6] (que es la parte polar), aumentando la energía de estabilización de la ditizona y disminuyendo su longitud de onda máxima.



**Figura 6.** Espectro de la solubilidad de diferentes cantidades de ditizona en 15 mL de Tritón X-100 al 5%. 1) 1,5 mg ditizona, 2) 5 mg ditizona, 3) 10 mg ditizona y 4) 15 mg ditizona.

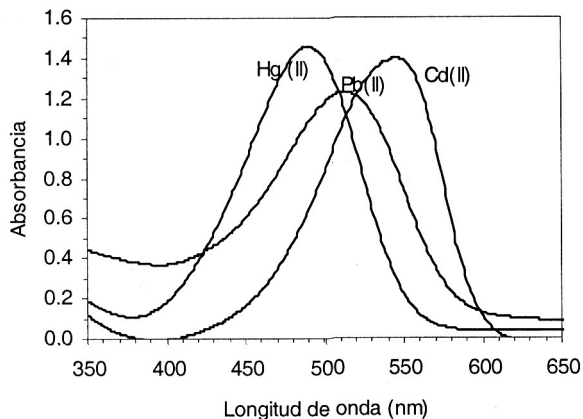
La Figura 7 muestra que al aumentar la concentración del Tritón X-100 se incrementa la cantidad de ditizona disuelta debido a que aumenta también el número de micelas en solución.



**Figura 7.** Solubilidad de la ditizona a diferentes concentraciones de Tritón X-100: 1) en Tritón X-100 al 1%, 2) en Tritón X-100 al 5% y 3) en Tritón X-100 al 10%.

### Análisis espectrofotométrico de Hg(II), Pb(II) y Cd(II) con ditizona

Los espectros de los complejos metálicos de Hg(II), Pb(II) y Cd(II) con ditizona se muestran en la Figura 8.



**Figura 8.** Espectros moleculares de los complejos de Hg(II), Pb(II) y Cd(II) con ditizona.

Los máximos de absorción de estos complejos en medio micelar de Tritón X-100 y cloroformo se muestran en la Tabla 2.

**Tabla 2.** Cuadro comparativo de los máximos de absorción en Tritón X-100 y cloroformo.

Ión Metálico	pH	Tritón X-100 (nm)	en CHCl <sub>3</sub>
Hg (II)	< 4	493	486
Pb (II)	6 – 8	512	518
Cd (II)	> 12	532	514

La Tabla 3 muestra también que son comparables los resultados obtenidos del análisis espectrofotométrico en medio micelar con respecto al de extracción con cloroformo. En el caso de la determinación de mercurio presenta un ligero mejoramiento de la sensibilidad en Tritón X-100 (mayor absorptividad molar), el cual es otra característica de los surfactantes de aumentar la sensibilidad en los análisis espectrofotométricos.

**Tabla 3.** Cuadro comparativo de los análisis de Hg(II), Pb(II) y Cd(II) en medio de Tritón X-100 y cloroformo.

Variable	Medio	Hg (II)	Pb (II)	Cd(II)
Rango de pH	CHCl <sub>3</sub>	1 - 4	6,5 - 10,5	6 - 14
	Tritón X-100	1 - 4	4,5 - 8,5	> 13
Absortividad Molar	CHCl <sub>3</sub>	68 000	69 000	85 000
	Tritón X-100	72 000	41 000	-
Rango lineal	CHCl <sub>3</sub>	0 - 3	0 - 3,5	0 - 1,3
	Tritón X-100	0 - 3,3	0 - 1,9	0 - 0,6

### Análisis de Cd(II) disuelto en Aguas del Río Rímac

Se compararon los resultados obtenidos del método propuesto con el de Absorción Atómica:

Método	µg Cd/mL ( $\bar{x} \pm s$ )
Espectrofotométrico (propuesto)	7,5 ± 0,4 (n = 6)
Absorción Atómica	7,13 ± 0,05 (n = 6)

Realizando la prueba F para comparar las varianzas de ambos métodos, el método de absorción atómica es más preciso. Comparando las medias, y suponiendo varianzas desiguales, no hay diferencias significativas entre los resultados a un nivel de confianza del 95 %, por lo que se puede considerar que ambos métodos dan resultados comparables.

## 4. CONCLUSIONES

La ditizona solubilizada en medio ácido de Tritón X-100 es estable dentro de los 30 minutos y presenta un espectro similar a los solubilizados en solventes orgánicos. La solubilidad de la ditizona depende de la concentración del Tritón X-100. Al disolver un exceso de ditizona, se favorece la disolución a la forma Tiol.

Los resultados de los análisis espectrofotométricos en medio micelar son comparables al método de extracción con cloroformo. Para el análisis de cadmio y plomo, el rango lineal es menor debido a sus bajas absorptividades molares. Para el caso del mercurio presenta un ligero mejoramiento de la sensibilidad.

Se pudo aplicar el método estudiado para determinar Cd(II) disuelto en aguas del Río Rímac, comparándola con el método estandarizado de absorción atómica, obteniendo resultados comparables aunque este último es más preciso.

Los análisis espectrofotométricos por solubilización micelar son alternativos a los métodos clásicos de extracción con solventes orgánicos, no utilizan solventes clorados tóxicos y los análisis son más rápidos. Actualmente estamos investigando la solubilización de otros reactivos para análisis de metales en medio micelar como la 8-hidroxiquinolina, además de otra aplicación de los surfactantes no-iónicos, que es la extracción en el punto de enturbiamiento.

## AGRADECIMIENTOS

Christian Jacinto y Gina Chiarella agradecen al Concytec por el apoyo económico para la compra del Tritón X-100 y de otros reactivos y materiales, de igual manera se agradece al Ing. Atilio Mendoza de la FIGMM de la UNI por las lecturas en el absorción atómica y a la Facultad de Ciencias de la UNI a través del Instituto de Investigación.

- 
1. Sandell E. B. and Onishi H., "*Spectrophotometric Determination of Elements*", New York, John Wiley and Sons Inc., 1977, Tomo 1, 579 -633.
  2. L. J. Cline Love, Joseph Habarta y Jhon G. Dosey, *Anal. Chem*, **56**, 11, (1984), 1132A - 1148A.
  3. Hinze W. L. and Mittal, K. L., "*Solution Chemistry of Surfactants*", New York, Plenum Press, 79.
  4. Cheng-Hi H., Chao-Sheng and Ji-Hong J., *Talanta*, 1980, **27**, 676.
  5. H. M. Irwing, A. M. Kiwan, D. C. Rupainwar and S. S. Sahota, *Anal. Chim. Acta*, **45**, (1969), 249
  6. Rosen, Milton, *Surfactants and Interfacial Phenomena*, John Wiley & Sons, New York, 1989, 174.