

# FUNCIONALIZACIÓN DE UNA RESINA DE INTERCAMBIO IONICO PARA LA PRECONCENTRACION DE Hg(II)

## FUNCTIONALIZATION OF ION EXCHANGE RESIN FOR Hg(II) PRECONCENTRATION

Cecilia De Asmundis<sup>1\*</sup>, César H. Romero<sup>1</sup>, Hugo A. Acevedo<sup>1</sup>, Roberto G. Pellerano<sup>2</sup>  
y Francisco A. Vázquez<sup>1</sup>

(1) Universidad Nacional del Nordeste, Facultad de Ciencias Exactas, Naturales y Agrimensura, Laboratorio de Química Ambiental (LABQUIAM), Av. Libertad 5450, (3400) Corrientes - Argentina

(2) Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Av. Rivadavia 1917, (1033) Buenos Aires - Argentina

\*autor de contacto (e-mail: clda25@yahoo.com.ar)

*Recibido: 19/11/2010 - Evaluado: 30/11/2010 - Aceptado: 29/12/2010*

### RESUMEN

Se estudiaron las condiciones óptimas para funcionalizar una resina aniónica (Dowex 1X8) con un reactivo (difencilcarbazida) específicamente adecuado para la determinación de Hg(II) en soluciones acuosas. Se llevo a cabo el ajuste de las condiciones para la determinación del complejo Hg-DFC, las que permiten lograr un método eficaz, rápido y de bajo costo para detectar concentraciones de Hg en matrices complejas, mediante la realización de espectrofotometría de absorción UV-Vis en fase sólida. La resina puede ser utilizada para pre-concentrar Hg(II) durante el pre-tratamiento para el análisis con métodos instrumentales específicos (absorción/emisión atómica). La intensidad del color desarrollado por la resina funcionalizada se encuentra estrechamente ligada con las concentraciones de Hg(II) presentes en las muestras, lo que conduce a que el método pueda realizarse aún si no se tiene el equipamiento necesario, aplicando técnicas semi-cuantitativas como, colorimetría visual (naked eye).

### ABSTRACT

It was developed a study of optimal conditions for functionalizing an anionic resin (Dowex 1X8) with a reagent (diphenylcarbazine) specifically designed for the determination of Hg (II) in aqueous solutions. The setting of conditions was carried out to determine the Hg-DFC complex, which can achieve an effective, fast and inexpensive method to detect concentrations of Hg in arrays of organic nature, even complex, by performing spectrophotometry UV-Vis absorption (solid-phase spectrophotometry). The resin can be used to pre-concentrate Hg (II) during pre-treatment for analysis with specific instrumental methods (absorption/atomic emission). Also, the intensity of color developed by the functionalized resin is closely linked with Hg(II) concentrations in the samples, which implies that the method can be performed even if the necessary equipment is not available, using semi-quantitative techniques such as visual colorimetry (naked eye).

Palabras clave: mercurio(II); difencilcarbazida; funcionalización; pre-concentración

Keywords: mercury(II); diphenylcarbazine; functionalization; pre-concentration

## INTRODUCCIÓN

El mercurio es uno de los elementos inorgánicos más estudiado desde el punto de vista toxicológico ambiental, como lo demuestra la gran disponibilidad de referencias bibliográficas al respecto (Mergler et al., 2007; Stein et al., 1996; Ullrich et al., 2001; Valentino et al., 1995). El hecho de disponer de técnicas sencillas y confiables para su cuantificación en diversas matrices, es importante a la hora de proponer y diseñar sistemas de monitoreo (frecuentemente in-situ) en regiones que por su situación geográfica o política se encuentran distantes de los centros o laboratorios de referencia. En este contexto adquieren relevancia las técnicas colorimétricas semi-cuantitativas que pueden realizarse en ausencia de instrumental por la simple observación de productos coloreados a ojo desnudo (naked-eye techniques) (Ren et al., 2010; Tan y Yan, 2008; Wanichacheva et al., 2009; Yang et al., 2010), que a pesar de su baja sensibilidad brindan información relevante e inmediata sobre la situación al momento de ser realizados los tests.

En la actualidad existen numerosos métodos instrumentales para determinar mercurio a nivel de vestigios en distintas matrices, que poseen niveles de sensibilidad y selectividad ampliamente demostrados. Entre ellos ocupan un lugar destacado las técnicas espectrofotométricas de absorción atómica combinadas con la generación de hidruros (cold vapor absorption atomic spectrometry, CVAAS) (Galignani et al., 1998; Hight y Cheng, 2005; Ma et al., 2007; Torres et al., 2005), junto a algunas otras técnicas de naturaleza electroquímica. Sin embargo, el problema principal que presentan estos métodos es la escasa disponibilidad de equipamiento en laboratorios de pequeña o baja complejidad, por lo que se hace necesario proponer alternativas que permitan la determinación confiable utilizando instrumentos sencillos, frecuentemente disponibles.

En esta ocasión se propone la funcionalización de una resina de intercambio iónico (Resina estirendivinilbencénica, Dowex 1X8) con el objeto de tornarla específica a la retención de iones  $Hg(II)$ , presentes en soluciones acuosas. El analito puede provenir de muestras de agua específicamente o digestos provenientes de distintas matrices. La resina funcionalizada se estudió desde el punto de vista de su selectividad, como de las condiciones óptimas para la retención del elemento. Presenta como principales ventajas, la fácil accesibilidad a los reactivos ligandos, como así también su bajo costo, además de su gran versatilidad para ser utilizada en distintos sistemas analíticos, ya sea en una etapa de preconcentración o para la determinación de complejos cromáticos formados directamente sobre la resina, por espectrofotometría de absorción UV-Vis en fase sólida (Camel, 2003; Spivakov et al., 2006). Por último se debe señalar también que las técnicas que se realizan en soporte sólido producen una menor cantidad de residuos, lo que resulta ventajoso en relación a otras metodologías.

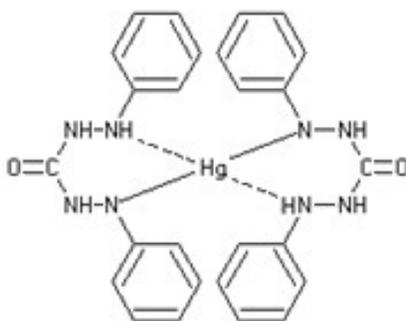


Fig. 1: Complejo formado entre la DFC y el  $Hg(II)$

El reactivo (ligando) para mercurio que se utilizó fue la Difenilcarbazida, reactivo accesible y ampliamente utilizado para la determinación espectrofotométrica de  $Cr(VI)$  (Padaruskas et al., 1998; Rajesh et al., 2008; Wróbel et al., 1997), que reacciona de manera prácticamente específica con  $Hg(II)$  en medio neutro-débilmente

ácido (Bait y Van Dalen, 1962), mediante la formación de un complejo, como se puede observar en la Figura 1, de color azul violáceo. En función de lo expuesto, en el presente trabajo se ha desarrollado la funcionalización de una resina de intercambio iónico (Dowex 1X8) con el reactivo difenilcarbazida, para la determinación de Hg(II). Para ello se evaluaron las condiciones de pH, selección de resina, concentración de reactivo e influencia de posibles interferentes. La finalidad es lograr una alternativa simple y de bajo costo (instrumental y económico) para realizar la detección de Hg(II).

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Instrumental

Las mediciones analíticas se realizaron con un Espectrofotómetro UV-Visible haz simple (200 – 1100 nm), marca METROLAB® 1700, controlado desde PC, utilizando el programa METROLAB® SF170. Para las lecturas de las distintas muestras se utilizaron cubetas de cuarzo de 1 mm de paso óptico y volumen útil de 0,240 mL, con adaptador para portacubetas.

Para las mediciones de pH se hizo uso de un pH-metro digital, electrodo combinado de vidrio, marca ALTRONIX® TPX.

Para el tratamiento de las muestras se recurrió a una centrifuga marca CAVOUR® VT-32165-DC 0 – 3500 rpm y un agitador mecánico rotativo 0 – 200 rpm.

### Reactivos

Los reactivos químicos utilizados fueron de grado analítico, todos preparados con agua de elevada pureza.

La resina de intercambio utilizada como soporte sólido fue la resina Dowex 1X8 (intercambiador aniónico), 200 – 400 mallas, a la que se aplicó un tratamiento de lavado para la eliminación de impurezas. Se ensayaron otros soportes sólidos como resinas tipo amberlita (XAD-4, XAD-7 y XAD-16) y resina de intercambio catiónico Sephadex C-50.

Las soluciones estándares de Hg(II) de diferentes concentraciones fueron preparadas a partir de una solución stock de 1000 ppm (Mercury Atomic Spectroscopy Std., Sigma-Aldrich).

Se preparó una solución stock de la 1,5-difenilcarbazida (DFC) de concentración 5 mg mL<sup>-1</sup> disolviendo la masa de reactivo en acetona. La disolución es transparente al momento de prepararla, después toma un color amarillo claro. Debe almacenarse en frascos de color ámbar, conservarse en heladera y descartarse cuando comienza a decolorarse.

La solución buffer de pH adecuado utilizada fue una mezcla de NaOH/KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.

La solución de tensoactivo no iónico Tritón X-100 (éter del octilfenol-poliéster glicol) se preparó al 5% v/v a partir del reactivo comercial.

Las soluciones de trabajo se prepararon diariamente diluyendo la solución stock.

### Acondicionamiento de las resinas

Los distintos soportes sólidos fueron sometidos a etapas previas de lavado para eliminar cualquier impureza que pudiera estar presente sobre las resinas. El primer paso del tratamiento consiste en sumergir las resinas 24 horas en agua. Luego se lavaron repetidas veces, separando el sobrenadante mediante centrifugación, y se colocó la fase sólida 2 horas en una solución de HCl 4M. Se repitieron los lavados hasta alcanzar un valor neutro de pH. En todos los pasos se utilizó agua de elevada pureza, libre de iones. Finalmente se colocaron en estufa para eliminar la humedad (110° C).

### Funcionalización de la resina

A 5 g de resina purificada se le añadió 100 mL de solución de difenilcarbazida en acetona (a diferentes concentraciones de reactivo ligando), y se dejó reposar el sistema por un período de 24 horas como mínimo. En una etapa posterior, se separó el soporte sólido por centrifugación y se secó en estufa a 40 °C.

Posteriormente, se estudió la proporción de reactivo (DFC) fijado sobre la resina. A 80 mg de resina funcionalizada se la hizo reaccionar con 50 mL de una solución acuosa que contenía 10 µg de Hg(II), en presencia de tensoactivo (Tritón X-100) a pH adecuado, para obtener el complejo coloreado sobre resina. Luego, se midió la absorbancia directamente sobre el soporte sólido, utilizando cubeta de cuarzo de 1 mm de paso óptico, a 540 nm. Valores elevados de absorbancia, indican mayor fijación de reactivo ligante sobre la resina.

Por otro lado, se realizaron pruebas de medición del color por colorimetría visual ("naked-eye method"), cuyos resultados se presentan más adelante.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Selección de la resina

Se efectuaron varios ensayos cualitativos de fijación del compuesto con resinas de adsorción (Sílica Gel, Amberlite XAD 4, XAD 7 y XAD 16) y resinas iónicas (Dowex 1X8 y Sephadex C-50). Los mismos se llevaron a cabo en placa de toque, realizando simultáneamente un ensayo en blanco para cada uno.

Se eligió la resina de intercambio aniónica Dowex 1X8, dada su capacidad para fijar al ligando en el medio adecuado para la reacción del mismo con el analito. Con el resto de los soportes sólidos la fijación no era completa o presentaban una elevada opacidad al paso de la luz a las longitudes de onda de trabajo.

### Influencia de la concentración de reactivo

Diferentes concentraciones de ligando se ensayaron sobre el soporte escogido. Todos los estudios sobre resina se realizaron directamente sobre la fase sólida por espectrofotometría en fase sólida (EFS) (Yoshimura y Waki, 1985), usando celdas de cuarzo de 1 mm de paso óptico. La concentración de la solución de difenilcarbazida óptima fue de 0,5 mg mL<sup>-1</sup>. Concentraciones mayores de ligando hicieron imposible su lectura espectral debido a la fuerte intensidad del color del complejo formado, mientras que concentraciones menores repercutieron en la formación del complejo. Por otro lado se hizo necesario agregar un tensoactivo no iónico (Tritón X-100) a la solución (0,1% v/v concentración final), para mejorar el contacto entre fases.

### Dependencia del pH

Uno de los principales factores que gobiernan la formación del complejo Hg-DFC es la regulación de pH en las muestras. De aquí se desprende la importancia del estudio de este parámetro. Los ensayos se efectuaron sobre la resina funcionalizada la que se hizo reaccionar con una solución diluida de mercurio y pequeñas cantidades de tensoactivo. Los distintos valores de pH fueron ajustados con soluciones de HCl e NaOH, dejándose constantes la cantidad de resina y concentración de Hg(II) para cada una de las pruebas.

De los ensayos realizados se registró la máxima absorbancia en pH cercanos a 7, en donde el color desarrollado por el complejo es violeta. Por encima o por debajo de dicho pH el desarrollo el color del complejo es muy débil o inexistente, con lo que puede inferirse que no se produce la reacción deseada. Los resultados se muestran en la Figura 2.

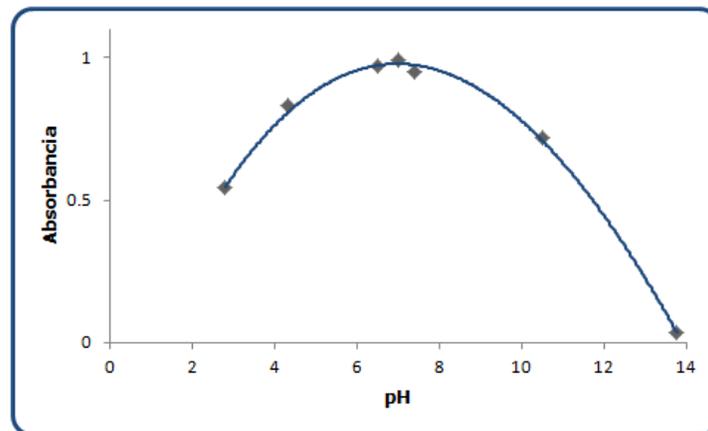


Fig. 2: Determinación del pH óptimo

### Interferencias

Los analitos más importantes que pueden interferir, son iones tales como Cr(VI), Fe(III) y Pb(II). El cromo prácticamente no reacciona para formar color con el reactivo al pH especificado. De hacerlo, la intensidad es mucho más baja que para el mercurio con lo cual es despreciable la interferencia que puede ocasionar. El hierro y el plomo pueden reaccionar con la resina funcionalizada, pero si se mide la absorbancia a la longitud de onda apropiada (540 nm), el error relativo introducido es inferior a  $\pm 5\%$ , con lo cual el efecto sobre la medida se considera despreciable.

### Posibles aplicaciones de la resina funcionalizada

**Espectrofotometría en Fase Sólida de Hg(II):** La resina funcionalizada se hizo reaccionar con soluciones con distintas concentraciones de mercurio manteniendo el pH apropiado para la formación del complejo con un buffer preparado a partir de NaOH y  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ .

Con un tiempo de reacción de 20 minutos (desarrollo), se realizó el barrido espectral detectándose el máximo de absorbancia a una longitud de onda de 540 nm, siguiendo la metodología utilizada para la medición de absorbancias en fase sólida (Pellerano et al., 2007). Se realizó una curva de calibración con diferentes patrones a la longitud de onda seleccionada. La misma se muestra en la Figura 3.

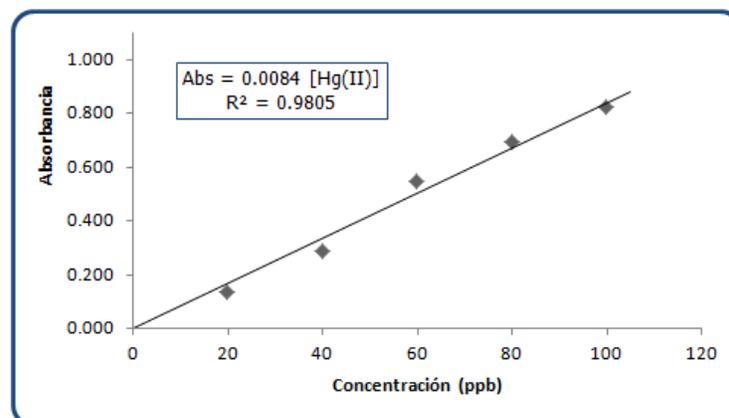


Fig. 3: Curva de calibración

Colorimetría visual (semicuantitativa) de Hg(II): Como puede observarse en la Figura 4, la intensidad del color de la resina funcionalizada depende de la concentración de Hg(II) en las soluciones de la muestra (concentración del complejo adsorbido). Esto cobra importancia a la hora de realizar el análisis semi-cuantitativo rápido o simplemente cuando no se posee los insumos necesarios para la determinación espectrofotométrica. En estos casos puede recurrirse a las técnicas "naked eyes", las cuales han tomado relevancia en los últimos tiempos (Del Campo et al., 2008; He et al., 2008; Wu et al., 2008), proporcionándose así un método de bajo costo de detección simple y veloz.

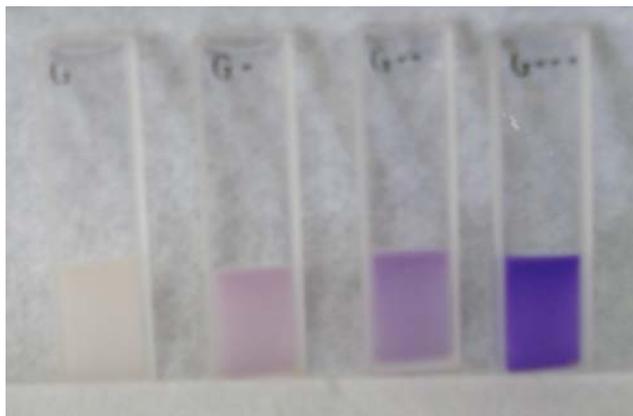


Fig. 4: Complejo Hg(II)-DFC absorbido. De izquierda a derecha: blanco de reactivo, concentración de Hg de 30, 60 y 100 ppb, respectivamente.

## CONCLUSIONES

Se establecieron condiciones para funcionalizar la resina de intercambio iónico (Dowex 1X8) con el ligando (difencilcarbazida), permitiendo lograr un aumento de la especificidad para la determinación de Hg(II) en soluciones acuosas.

Por otro lado, se proponen algunas aplicaciones prácticas para la cuantificación de Hg(II), mediante el uso de técnicas sensibles y confiables, que además presentan como características su versatilidad y sencillez de implementación en laboratorios de mediana o baja complejidad (Espectrofotometría en Fase Sólida y Colorimetría Visual). La resina funcionalizada puede ser utilizada también en etapas de pre-concentración de Hg(II) para su posterior análisis con métodos instrumentales específicos (absorción/emisión atómica) o en muestras de matriz complicada o de concentraciones muy bajas de analito.

Las condiciones óptimas de funcionalización de la resina corresponden a: concentración del reactivo  $0,5 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ , el tiempo de contacto entre la resina y el reactivo de 24 horas como mínimo y la temperatura de secado para la resina funcionalizada de  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ .

## REFERENCIAS

Bait, S.; Van Dalen, E. (1962); *The reactions of diphenylcarbazine and diphenylcarbazone with cations: Part III. Nature and properties of the mercury complexes*. Analytica Chimica Acta: 27, 416-421.

Camel, V. (2003); *Solid phase extraction of trace elements*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy: 58(7), 1177-1233.

Del Campo, O.; Carbayo, A.; Cuevas, J.V.; Muñoz, A.; García-Herbosa, G.; Moreno, D.; Ballesteros, E.; Basurto, S.; Gómez, T.; Torroba, T. (2008); *An organopalladium chromogenic chemodosimeter for the selective naked-*

- eye detection of Hg<sup>(2+)</sup> and MeHg<sup>(+)</sup> in water-ethanol 1:1 mixture*. Chemical communications: 38, 4576-4578.
- Gallignani, M.; Bahsas, H.; Brunetto, M.R.; Burguera, M.; Burguera, J.L.; Pena, Y.P. (1998); *A time-based flow injection-cold vapor-atomic absorption spectrometry system with on-line microwave sample pre-treatment for the determination of inorganic and total mercury in urine*. Analytica Chimica Acta: 369(1), 57-67.
- He, S.; Li, D.; Zhu, C.; Song, S.; Wang, L.; Long, Y.; Fan, C. (2008); *Design of a gold nanoprobe for rapid and portable mercury detection with the naked eye*. Chemical communications: 40, 4885-4887.
- Hight, S.C.; Cheng, J. (2005); *Determination of total mercury in seafood by cold vapor-atomic absorption spectroscopy (CVAAS) after microwave decomposition*. Food Chemistry: 91, 557-570.
- Ma, X.; Huang, B.; Cheng, M. (2007); *Analysis of trace mercury in water by solid phase extraction using dithizone modified nanometer titanium dioxide and cold vapor atomic absorption spectrometry*. Rare Metals: 26(6), 541-546.
- Mergler, D.; Anderson, H.A.; Chan, L.H.M.; Mahaffey, K.R.; Murray, M.; Sakamoto, M.; Stern, A.H. (2007); *Methylmercury exposure and health effects in humans: a worldwide concern*. Ambio: 36(1), 3-11.
- Padaruskas, A.; Judentien, A.; Naujalis, E.; Paliulionyt, V. (1998); *On-line preconcentration and determination of chromium(VI) in waters by high-performance liquid chromatography using pre-column complexation with 1,5-diphenylcarbazine*. Journal of Chromatography A: 808(1-2), 193-199.
- Pellerano, R.G.; Romero, C.H.; Acevedo, A.H.; Vazquez, F.A. (2007); *Un método de bajo costo para la determinación de cobre a nivel de vestigios en matrices de interés ambiental por espectrofotometría en fase sólida (EFS)*. Química. Nova: 30(8), 2020-2024.
- Rajesh, N.; Jalan, R.K.; Hotwany, P. (2008); *Solid phase extraction of chromium(VI) from aqueous solutions by adsorption of its diphenylcarbazine complex on an Amberlite XAD-4 resin column*. Journal of Hazardous Materials: 150(3), 723-727.
- Ren, W.X.; Bhuniya, S.; Zhang, J.F.; Lee, Y.H.; Lee, S.J.; Kim, J.S. (2010); *A new fluorogenic chemodosimetric system for mercury ion recognition*. Tetrahedron Letters: 51(44), 5784-5786.
- Spivakov, B.Y.; Malofeeva, G.I.; Petrukhin, O.M. (2006); *Solid-phase extraction on alkyl-bonded silica gels in inorganic analysis*. Analytical Sciences: 22, 503-519.
- Stein, E.D.; Cohen, Y.; Winer, A.M. (1996); *Environmental distribution and transformation of mercury compounds*. Environmental Science and Technology: 26(1), 1-43.
- Tan, J.; Yan, X.P. (2008); *2,1,3-Benzoxadiazole-based selective chromogenic chemosensor for rapid naked-eye detection of Hg<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup>*. Talanta: 76(1), 9-14.
- Torres, D.P.; Vieira, M.A.; Ribeiro, A.S.; Curtius, A.J. (2005); *Determination of inorganic and total mercury in biological samples treated with tetramethylammonium hydroxide by cold vapor atomic absorption spectrometry using different temperatures in the quartz cell*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry: 20(4), 289-294.
- Ullrich, S.M.; Tanton, T.W.; Abdrashitova, S.A. (2001); *Mercury in the aquatic environment: a review of factors affecting methylation*. Environmental Science and Technology: 31(3), 241-293.
- Valentino, L.; Torregrossa, M.V.; Saliba, L.J. (1995); *Health effects of mercury ingested through consumption of seafood*. Water Science and Technology: 32(9), 41-47.

Wanichacheva, N.; Siriprumpoonthum, M.; Kamkaew, A.; Grudpan, K. (2009); *Dual optical detection of a novel selective mercury sensor based on 7-nitrobenzo-2-oxa-1,3-diazolyl subunits*. Tetrahedron Letters: 50(16), 1783-1786.

Wróbel, K.; Wróbel, K.; López-de-Alba, P.L.; López-Martínez, L. (1997); *Enhanced spectrophotometric determination of chromium (VI) with diphenylcarbazine using internal standard and derivative spectrophotometry*. Talanta: 44(11), 2129-2136.

Wu, D.; Huang, W.; Lin, Z.; Duan, C.; He, C.; Wu, S.; Wang, D. (2008); *Highly sensitive multiresponsive chemosensor for selective detection of Hg<sup>2+</sup> in natural water and different monitoring environments*. Inorganic Chemistry: 47 (16), 7190-7201.

Yang, H.; Qian, J.; Li, L.; Zhou, Z.; Li, D.; Wu, H.; Yang, S. (2010); *A selective phosphorescent chemodosimeter for mercury ion*. Inorganica Chimica Acta: 363(8), 1755-1759.

Yoshimura, K.; Waki, H. (1985); *Ion-exchanger phase absorptiometry for trace analysis*. Talanta: 32(5), 345-352.