

DEPARTAMENTO DE QUIMICA FISICA
FACULTAD DE FARMACIA. UNIVERSIDAD DE GRANADA

ADSORCION DE DITIOCARBAMATOS EN EL ELECTRODO
DE GOTAS DE MERCURIO

Gómez Rodríguez, M.I., Crovetto, G. y Thomas, J.

RESUMEN

Se ha puesto de manifiesto, mediante el registro de las curvas electrocapilares, de densidad de carga y capacidad diferencial; que el producto resultante del proceso de oxidación de los ditiocarbamatos derivados de (+) y (+) ψ efedrina, se adsorbe sobre el electrodo de gotas de mercurio originando ondas polarográficas de adsorción.

Palabras clave: Ditiocarbamatos, adsorción.

SUMMARY

It has been show, by means of the electrocapillary, the differential capacity and the charge-density curves; that the product resulting of oxidation process of dithiocarbamates of (+) and (+) ψ efedrine derivatives, is adsorbed at the dropping mercury electrode, giving rise to polarographic adsorption waves.

Key words: Dithiocarbamates, adsorption.

INTRODUCCION

En trabajos anteriores realizados en el Departamento de Físico-Química de la Facultad de Farmacia de la Universidad de Granada (1-6), relativos al estudio de ditiocarbamatos (DTC), se relacionan aspectos tales como: propiedades, métodos de obtención, caracterización y aplicaciones de este tipo de compuestos.

Existen numerosos fungicidas en cuya composición se incluyen ditiocarbamatos (7), habiéndose desarrollado métodos para detectar estos compuestos en cereales tratados con las referidas sustancias (8,9). Diaconu (10) pone de manifiesto que ciertos fungicidas, con la agrupación química que nos ocupa, producen un efecto negativo en el proceso de nitrificación inherente al tratamiento con fertilizantes. D'Amico (11) aplica el test de la iodazida para cuantificar los niveles de S_2C en orina, provenientes del uso de ditiocarbamatos por los agricultores.

Il'in (12) estudia el efecto contaminante causado por los ditiocarbamatos y otras sustancias tensioactivas en la interfase aire-agua. Liberti y Possanzini (13) describen un nuevo procedimiento para la toma de muestras y la determinación de estos compuestos en la atmósfera. Asimismo se han establecido los niveles de ditiocarbamatos que, de algún modo, pueden afectar el funcionamiento de los ecosistemas acuáticos (14).

Sree Kumar y col. (15) afirman que los DTC poseen una actividad farmacológica muy diversa, incluyendo la radioprotectora. Eybl (16) estudia la influencia de algunos DTC en el metabolismo oxidativo de los fármacos.

Entre las técnicas descritas en la bibliografía científica para la determinación de ditiocarbamatos se encuentran las electroquímicas. Así, diferentes dialquil-DTC han sido investigados por Vanickova y col. (17) mediante polarografía y voltametría cíclica con electrodo de gota pendiente de mercurio. A partir de los resultados obtenidos se ha desarrollado un método que permite la detección de estos compuestos en niveles inferiores a ppm. El comportamiento electroquímico de complejos ditiocarbámicos de Rh III en DMSO ha sido investigado por polarografía d.c., voltametría cíclica y cronoamperometría (18).

Otras aplicaciones de los ditiocarbamatos surgen debidas a su naturaleza tensioactiva. En este orden de cosas, Mangalam y Khangaonkar (19) estudian el potencial Zeta y la adsorción en el proceso de flotación de calcopirita por dietilditiocarbamato sódico, correlacionándolos. Postulan modelos para determinar la naturaleza de la adsorción en la interfase del sistema calcopirita/agua/dietil-DTC-Na.

Como es sabido, las sustancias tensioactivas, incluso en cantidades traza, pueden ejercer un efecto pronunciado en los procesos electródicos. En polarografía, la adsorción de ciertas sustancias en el electrodo, puede disminuir la corriente límite, cambiar el potencial de semionda y, en algunos casos, eliminar la onda totalmente. Además, puede ser la causa de la aparición de ondas divididas. En el análisis polarográfico con electrodo de gotas de mercurio, la superficie del mismo se renueva constantemente. En este caso, los efectos de la adsorción en el proceso electródico comienzan a ponerse de manifiesto cuando, debido a una concentración relativamente alta de material tensioactivo, la velocidad de formación de la película es suficientemente elevada como para cubrir una porción apreciable de la superficie del electrodo durante la vida de la gota (20).

En conexión con las ideas precedentes: actividad tensioactiva de los ditiocarbamatos, posibilidad de cuantificación mediante polarografía y distorsión de las ondas polarográficas si existiese adsorción sobre el electrodo de gotas de mercurio; en el presente trabajo se ha pretendido demostrar la naturaleza de adsorción de las ondas polarográficas correspondientes a disoluciones acuosas de ditiocarbamatos derivados de (+) ψ y (+) efedrina, mediante el análisis de las curvas electrocapilares, de densidad de carga y capacidad diferencial.

PARTE EXPERIMENTAL

Material y reactivos.-

Oscilopolarógrafo Chemtrix SSP-3. Polarógrafo Tacussel RPG5 con módulo de automatización Polaromax. Ordenador Inves PC-640X. Potenciómetro Radiometer pH-M26. Micropipeta Nichiryo.

Ditiocarbamatos sódicos derivados de (+), (+) ψ y (-) ψ efedrina, obtenidos por tratamiento de las aminas con disulfuro de carbono en medio acuoso conteniendo NaOH, según el método descrito en un trabajo anterior (6), en donde se especifican asimismo los programas de ordenador utilizados para el registro de las curvas electrocapilares, de densidad de carga y capacidad diferencial.

Metodología.-

Mediante un electrodo capilar de gotas de mercurio conectado a un polarógrafo oscilográfico, se determinó el tiempo correspondiente a la caída de 25 gotas, imponiendo potenciales comprendidos entre $-0,1$ V y $-2,0$ V respecto al E.C.S., en disoluciones acuosas de: NaOH 0,1M; ditiocarbamato sódico derivado de (+) efedrina y ditiocarbamato sódico derivado de (+) ψ efedrina, estos últimos en concentración $4 \cdot 10^{-3}$ M conteniendo, asimismo, hidróxido sódico 0,1M como electrolito de fondo. El tiempo medio de gota a cada potencial se recoge en la tabla I. El valor obtenido en agua destilada, con el circuito abierto, fue 6,9 segundos. En todas las experiencias se procedió al paso de una corriente de nitrógeno por la disolución para desplazar el oxígeno contenido en la misma.

Se registraron los polarogramas correspondientes a disoluciones de DTC-Na(-) ψ Ef de concentraciones comprendidas entre $4,1 \cdot 10^{-4}$ M y $5,8 \cdot 10^{-4}$ M, conteniendo NaOH 0,1 M (figura 1). Las condiciones experimentales utilizadas fueron: temperatura, 25°C, altura del depósito de mercurio, 50 cm y, origen de potenciales, $-1,1$ vs. E.C.S. Polarización en sentido creciente positivo y tiempo de gota, 2s. La nomenclatura empleada para designar las intensidades de las ondas polarográficas, queda reflejada en la citada figura: i_a e i_1 , siguiendo el orden de aparición desde $-1,1$ V a $-0,1$ V.

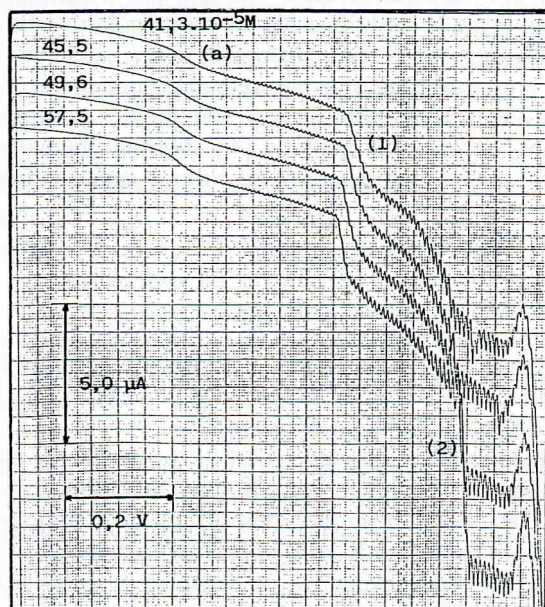


Figura 1.- Polarogramas correspondientes a disoluciones acuosas de DTCNa (-)ψ Ef de diferentes concentraciones. Electrolito de fondo: NaOH 0,1M. Origen = - 1,1 V.

TABLA I

Tiempos de gota medidos a diferentes potenciales en disoluciones acuosas de DTCNa(+)Ef y DTCNa(+)ψEf.

-E (V)	NaOH t(s)	DTCNa(+)Ef t(s)	DTCNa(+)ψEf t(s)	-E (V)	NaOH t(s)	DTCNa(+)Ef t(s)	DTCNa(+)ψEf t(s)
0,1	7,11	5,01	4,94	1,1	6,44	6,49	6,60
0,2	7,08	5,17	4,94	1,2	6,26	6,12	6,25
0,3	7,15	5,26	5,16	1,3	5,94	5,89	5,94
0,4	7,23	5,32	5,45	1,4	5,66	5,58	5,72
0,5	7,23	6,64	6,78	1,5	5,38	5,44	5,50
0,6	7,19	6,14	6,29	1,6	4,99	4,99	5,06
0,7	7,18	6,51	6,65	1,7	4,64	4,62	4,68
0,8	7,14	6,65	6,76	1,8	4,26	4,28	4,18
0,9	6,79	6,65	6,68	1,9	3,80	3,92	3,95
1,0	6,49	6,49	6,60	2,0	3,41	3,48	3,48

ANALISIS Y DISCUSION DE LOS RESULTADOS

Se han calculado las tensiones interfaciales, a potenciales comprendidos entre $-0,1V$ y $-2,0V$ vs. E.S.C., correspondientes a la disolución del electrolito de fondo y a los ditiocarbamatos derivados de $(+)\psi$ y $(+)$ efedrina. Para ello se ha establecido la relación entre tiempo de goteo y tensión interfacial, considerando que el valor de σ entre mercurio y agua exenta de oxígeno es 427 dinas/cm. Los valores resultantes se han representado frente al potencial en la figura 2a. Se observa un decrecimiento muy acusado de la tensión interfacial, respecto a la del electrolito, cuando ambos ditiocarbamatos se encuentran en disolución. Este efecto es propio de sustancias tensioactivas. El grado de absorción puede estimarse aplicando la ecuación deducida por Gibbs: $\Gamma = -\delta\sigma/RT \ln c$, donde c representa la concentración de tensioactiva en disolución (más exactamente, la actividad), σ la tensión interfacial y Γ el exceso superficial del absorbato en la interfase. Los datos de Γ así calculados se han representado frente al potencial en la fig. 2b.

Como es conocido, en condiciones de temperatura, presión y composición constante se cumple la ecuación de Lippmann, que expresa el hecho de que la pendiente de la curva electrocapilar, para un cierto valor del potencial, es igual a la densidad de carga de la fase metálica cambiada de signo o, lo que es idéntico, la densidad de carga de la disolución: $(\delta\sigma/\delta E)_{T,P,u} = -q^M$.

El máximo electrocapilar (m.e.c.) corresponde a un estado con $q^M = 0$ (aproximadamente $-0,5V$ vs E.S.C.); a potenciales más positivos, la superficie

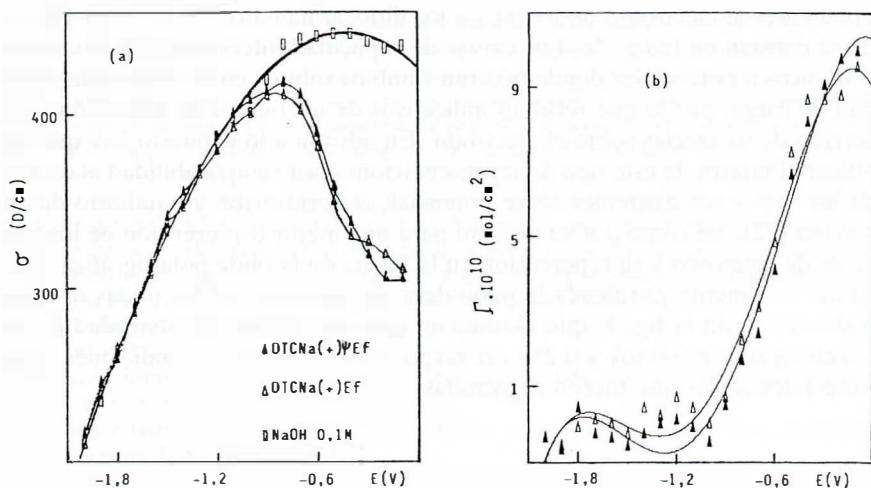
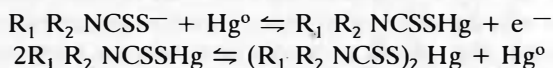


Figura 2.- a) Valores de tensión interfacial y b) concentración superficial en exceso calculados a diferentes potenciales. Datos obtenidos con disoluciones de DTCNa $(+)\psi$ Ef y DTCNa $(+)$ Ef en NaOH 0,1M.

está cargada positivamente, ocurriendo el fenómeno inverso a potenciales más negativos que el m.e.c.; es decir, la interfase estará más poblada de aniones en el primer caso, en ausencia de adsorción específica, ya que existe una atracción electrostática de los mismos por el electrodo. En los ditiocarbamatos estudiados la máxima adsorción se manifiesta $-0,1$ V y $-0,4$ V, potenciales a los que se ha verificado totalmente la oxidación de los ditiocarbamatos, tal como se puede deducir de las ondas anódicas que se muestran en la fig. 1 y cuyo proceso electrodródico se esquematiza:



La asimetría de las curvas electrocapilares obtenidas en la práctica implica que al proceder a su derivación para obtener la gráfica de densidad de carga en función del potencial, esta no corresponda con una línea recta, si no a dos rectas que se cortan en $q^M = 0$, punto conocido como potencial de carga nula. La pendiente de esta curva en un punto es la capacidad eléctrica de la interfase: $C = \delta q^M / \delta E$ ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$). El cálculo de C puede hacerse en forma directa o bien a partir de la curva electrocapilar, calculando la segunda derivada. Una magnitud muy relacionada con la capacidad diferencial es la capacidad integral, K , de la doble capa que se define por la expresión: $K = q^M / (E - E_z)$ en donde E_z es el potencial del máximo electrocapilar. Para cualquier punto de la curva q^M vs. E , K es igual a la pendiente de la cuerda trazada desde el punto de carga cero hasta el punto en cuestión. Las curvas de densidad de carga correspondientes al electrolito de fondo y a los ditiocarbamatos de (+) y (+) Ψ efedrina constan en la fig. 3a. Las curvas de capacidad diferencial, fig. 3b, muestran picos a potenciales donde ocurren cambios súbitos en las curvas de densidad de carga, por lo que resultan indicativas de los puntos de adsorción y desorción de sustancias sobre el electrodo. En adición a lo expuesto hay que significar el interés de este tipo de representaciones por su aplicabilidad al estudio de las relaciones existentes entre potencial, concentración y equilibrio de absorción (22), así como por su utilidad para una mejor comprensión de los procesos de electrodo y su repercusión en la forma de la onda polarográfica, quedando totalmente justificada la naturaleza de adsorción de las ondas denominadas a y 1, en la fig. 1, que alcanza un valor constante de intensidad de corriente igual a $0,100 \mu\text{A}$ y $0,250 \mu\text{A}$ respectivamente, en las condiciones experimentales en las que fueron registradas.

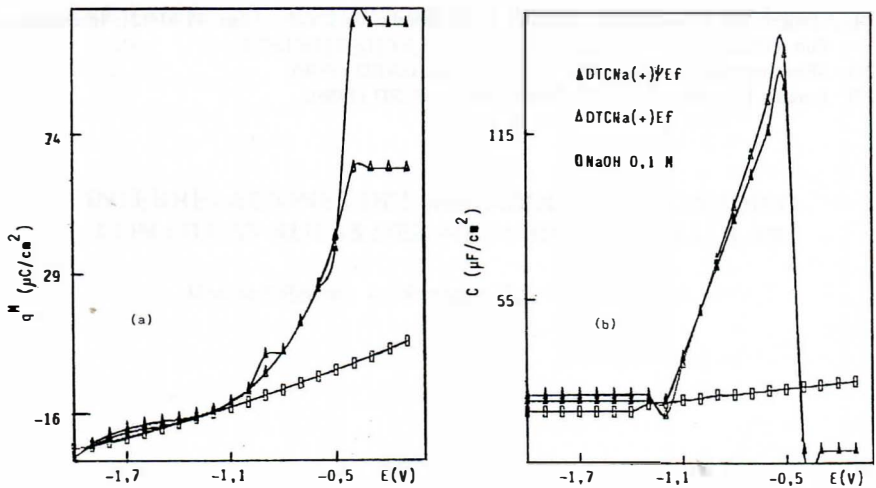


Figura 3.- a) Valores de densidad de carga y b) capacidad diferencial, a diferentes potenciales, obtenidos con disoluciones acuosas de DTCNa (+) Ψ Ef y DUCNa (+) Ψ Ef.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Crovetto Montoya, G., Tesis doctoral, Universidad de Granada (1980).
- (2) Colodro Trillo, J.A., Tesina, Facultad de Farmacia, Universidad de Granada (1981).
- (3) Blesa Cantero, J.A., Tesina, Facultad de Farmacia, Universidad de Granada (1982).
- (4) García Blasco, M.A., Tesis doctoral, Facultad de Farmacia, Universidad de Granada (1985).
- (5) Godoy Mosciatti, C.G., Tesis doctoral, Facultad de Farmacia, Universidad de Granada (1985).
- (6) Gómez Rodríguez, M.I., Tesis doctoral, Facultad de Farmacia, Universidad de Granada (1988).
- (7) Enomoto, Y., Shimotori, M., Inami, S. *Jpn. Kokai Tokkyo Kono JP 60, 161, 906 (85, 161, 906)*. C.A. 143961r, 104 (1986).
- (8) Kovacs, G., *Monogr. -Br. Crop. Prot. Counc.*, 31 (2), 285-88 (1985). C.A., 33120h, 104 (1986).
- (9) Koisgibaev, M.K., Turapin, V.P. (*Vestn. S-Kh. Naukikaz*, 12, 40-6 (1985). C.A., 163590x, 104 (1986).
- (10) Diaconu, V. (*An. Inst. Cercet. Prot. Plant*, 18 193-203 (1985). C.A., 231293s, 107 (1987).
- (11) D'amico, M., Toscano, G., Agozzino, E. *Ig. Mod.*, 85 (3), 222-30 (1986). C.A., 92545u, 105 (1986).
- (12) Il'in I.S., *Gig. Sanit.*, 6, 8-11 (1986). C.A., 74004n, 105 (1986).
- (13) Liberti, A., Possanzini, M., *Hommage Professeur Rene Truhaut*, 637-9 (1984). C.A., 37718y, 106 (1987).
- (14) Van Leeuwen, C.J., *Environ. Contam., Int. Conf.*, 2nd 1986, 215-17, CEP Consult: Edinburgh, UK. C.A. 53840h, 107 (1987).
- (15) Sree Kumar, K., Sancho, A.M., Weiss, J.F., *Int. J. Radiat. Oncol., Biol., Phys.*, 12 (8), 1463-7, (1986). C.A., 2385k, 106 (1987).
- (16) Eybl, V., (*Arch. Toxicol., Suppl. 1986 (Pub 1987)*, 11, 209-12. C.A., 12866s, 107 (1987).
- (17) Vanickova, M., Mocak, J., Rattay, V. *Proc. Conf. Coord. Chem.*, 10 451-6 (1985). C.A., 215046w, 104 (1986).
- (18) Ahmed, M., Magee, R.J. (*Chem. Scr.*, 26 (4), 643-8 (1986). C.A., 127804c, 106 (1987).
- (19) Mancalam, V., Khangaonkar, P.R. *Int. J. Miner. Process.*, 15 (4), 269-80 (1985). C.A., 8674j, 104 (1986)..

- (20) "Progress in Polarography", Reilley, C.N., Stumm, W., Vol. 1, cap. V, 81-121. Interscience Pub. (1962).
- (21) "Electroquímica", Aldaz, A., Vol. 1, 49. Ed. UNED (1976).
- (22) Lorenz, W., Mockel, W., Z. *Elektrochem.*, 60, 507 (1956).