

121
1 29.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

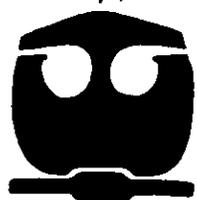
FACULTAD DE QUIMICA

**“ESTUDIO ANALITICO DEL COLORANTE
ROJO No. 6”**

T E S I S
PARA OBTENER EL TITULO DE
QUIMICA FARMACEUTICO-BIOLOGA

P R E S E N T A
ANGELICA TAFOYA GARNICA

ASESOR DE TESIS:
DRA. MA. ANTONIA DOSAL GOMEZ



**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

MEXICO, D. F.



**EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA**

264638

1998.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

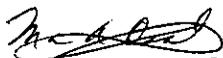
JURADO ASIGNADO:

Presidente	Prof. DOSAL GÓMEZ MA. ANTONIA
Vocal	Prof. DASOS GONZÁLEZ ADELINA
Secretario	Prof. UGALDE VARGAS REBECA
1er. Suplente	Prof. CERTEIRA FLORES ERNESTINA
2o. Suplente	Prof. UERA ÁVILA LUZ ELENA

Sitio donde se desarrolló el tema: CIUDAD UNIVERSITARIA,
FACULTAD DE QUÍMICA, DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE
POSGRADO.

MA. ANTONIA DOSAL
GÓMEZ

ANGÉLICA LAJOYA
GARNICA



Asesor del tema



Asistente

C *A mi familia...*

Especialmente a papá y mamá, por todo su apoyo, constante e incondicional.

C *A Juan Alfredo †...*

Por enseñarme tantas cosas; por tu compañía, amistad y confianza, y por tu ejemplo de superación que fue mi impulso para seguir adelante. Por formar parte de mi vida y compartir conmigo la magia de tu existir.

Para siempre... ¡te extrañó!

Gracias,... ¡es para ustedes!

Agradezco:

C *Dra. Ma. Antonia Dosal...*

... por su ayuda invaluable, su enorme paciencia y comprensión y el tiempo dedicado para la realización de este trabajo.

C *Al Jurado asignado...*

... por su tiempo dedicado y contribución al mejoramiento de éste trabajo.

C *A mis amigas...*

... especialmente Itáivi y Laura, por enseñarme el significado de una amistad incondicional y por su compañía en los momentos más difíciles de mi vida.

C *A mis amigas...*

... de verdad.

¡Mil gracias!

ÍNDICE

CAPÍTULO I

- *INTRODUCCIÓN*..... 1
- *OBJETIVO*..... 1

CAPÍTULO II

- *ANTECEDENTES*..... 2

CAPÍTULO III

- *PRINCIPIO DE LAS TÉCNICAS ANALÍTICAS UTILIZADAS*..... 6

CAPÍTULO IV

- *PARTE EXPERIMENTAL*..... 11

CAPÍTULO V

- *RESULTADOS - DISCUSIÓN*..... 26

CAPÍTULO VI

- *CONCLUSIONES*..... 31

ANEXO..... 33

BIBLIOGRAFÍA..... 35

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas, los colorantes han sido ampliamente utilizados en alimentos, fármacos y cosméticos con el propósito de mejorar la apariencia de los productos y -eventualmente- enmascarar una apariencia desagradable.

En la industria farmacéutica, el uso de agentes colorantes para dar color a los medicamentos ha sido una costumbre muy común. En efecto, a pesar de que los fármacos con color no ofrecen ninguna ventaja terapéutica sobre los incoloros, su uso es de considerable importancia por el efecto psicológico para el paciente. Con frecuencia se observa que un medicamento incoloro no es aceptado por una gran mayoría de pacientes quienes lo consideran inerte. En consecuencia, el uso adecuado de colorantes es importante para asegurar la cooperación del paciente en la administración de los medicamentos prescritos.

El colorante Rojo No. 6 (C.I. 16255), cuyo estudio es tema del presente trabajo, se encuentra entre los colorantes que están incluidos en la Farmacopea Mexicana y que pueden ser utilizados para medicamentos; pertenece al grupo de los colorantes azóicos para los cuales no existen métodos confiables de determinación y cuya purificación no es fácil.

OBJETIVO

- ✓ *Efectuar un estudio analítico del Rojo No 6 a fin de poner a punto métodos de caracterización y determinación de la pureza de los productos comerciales. Para efectuar este estudio se emplearán técnicas analíticas de uso común en la mayoría de los laboratorios farmacéuticos y se utilizarán productos comerciales del colorante. Se considerará, por tanto, que las posibles impurezas presentes en las muestras de colorante, sólo pueden provenir de los reactivos empleados en la manufactura o de la degradación del propio producto.*

CAPÍTULO II

ANTECEDENTES

Los agentes colorantes pueden definirse como compuestos empleados en la industria con el único propósito de impartir color y pueden ser clasificados de la siguiente manera: (1) Colorantes naturales y (2) Colorantes sintéticos.

Colorantes Naturales

Los colorantes naturales se obtienen a partir de minerales, plantas y fuentes animales. Se emplean principalmente para propósitos artísticos, como adornos simbólicos de algunas tribus y como colorantes en alimentos, fármacos y cosméticos.

Los colorantes minerales son frecuentemente denominados pigmentos y son usados para lociones coloridas, cosméticos y otras preparaciones, generalmente de aplicación externa. El término pigmento también se aplica genéricamente por los fitoquímicos a los colorantes extraídos de las plantas.

Colorantes Sintéticos

En general los colorantes sintéticos son compuestos orgánicos. Las primeras aplicaciones de este tipo de colorantes datan de 1856 cuando fue sintetizada por primera vez la mauveína, también conocida como púrpura de Perkin.

Los colorantes orgánicos sintéticos contienen ciertos elementos estructurales - llamados grupos cromóforos- constituidos por un sistema de dobles ligaduras conjugadas. Estos grupos son los responsables del color de las moléculas y están constituidos por grupos funcionales tales como: azo ($-N=N-$), nitroso ($-N=O$), nitro ($-NO_2$), azoxi ($-N=N-O-$), carbonil ($>C=O$) y etileno ($>C=C<$).

La gran mayoría de los colorantes son sustancias relativamente inestables debido a sus estructuras insaturadas. Estos compuestos pueden sufrir decoloración por diversos factores, tales como la luz, cationes metálicos, calor, microorganismos, agentes oxidantes o reductores, ácidos y bases fuertes, etc.

Cuando se inició el empleo de los colorantes sintéticos, una gran mayoría de estos compuestos fueron utilizados sin hacer ninguna selección que permitiera discriminar entre los tóxicos y los inocuos; tampoco

¹ Genaro, A.R. "Remington's Pharmaceutical Sciences", 17th Edition. Mack Publishing Company, Eaton, Pennsylvania 18042. Philadelphia, 1985.

ANTECEDENTES

existía una supervisión con respecto a su pureza, y - menos aún - a la presencia de productos contaminantes que pudieran provenir del proceso de manufactura y/o de los productos de degradación.

Actualmente en la mayoría de los países existe una legislación al respecto y muchos colorantes han sido prohibidos.

Usualmente, para impartir color a un medicamento, se prepara una solución concentrada del colorante elegido, la cual se incorpora durante el proceso de manufactura del fármaco. La proporción del colorante en el producto, generalmente va desde 0.0001% hasta 0.001%². Es muy común que el color empleado sea apropiado al sabor de la medicina.

A pesar de que las proporciones requeridas son pequeñas, se recomienda que la forma del colorante elegido cumpla con ciertos requisitos para su selección³:

- No debe ser tóxico
- Debe ser compatible con los ingredientes del medicamento
- Debe usarse en su forma más estable de aplicación
- Debe incorporarse con facilidad al sistema en el cual es aplicado
- Debe cumplir con el criterio estético requerido
- No debe impartir olor o sabor desagradable al producto
- La sustancia seleccionada debe ser permitida para su uso en el país correspondiente

Los colorantes certificados se clasifican internacionalmente en tres categorías⁴: (1) Colorantes FD&C, los cuales pueden ser legalmente utilizados en alimentos, fármacos y cosméticos, (2) Colorantes D&C, que pueden ser utilizados en fármacos y cosméticos, y (3) Colorantes D&C Externos, cuyo uso es restringido a fármacos y cosméticos de aplicación externa.

Colorantes incluidos en la F.E.U.M.⁵:

Colorante	C.I.	Nombre común
• Amarillo No. 5	19140	Tartrazina
• Amarillo No. 6	15985	Amarillo crepúsculo
• Azul No. 1	42090	Azul brillante
• Azul No. 2	73015	Indigotina
• Azul No. 7	42051	Azul patente
• Rojo No. 3	45430	Eritrosina
• Rojo No. 6	16255	Ponceau 4R
• Rojo No. 40	16045	Altura
• Verde No. 3	42053	Verde rápido

² "The Pharmaceutical Codex". 11th Edition. The Pharmaceutical Press. London, 1979.

³ Savarbrick, J.; Boylan, J. "Encyclopedia of Pharmaceutical Technology". Vol.3. Marcel Dekker Inc. U.S.A., 1990.

⁴ Genaro, A.R. "Remington's Pharmaceutical Sciences". 17th Edition. Mack Publishing Company. Easton, Pennsylvania 18042. Philadelphia, 1985.

⁵ "Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos". 6^a Edición. México.

A continuación se mencionan algunas de las características más comunes del Rojo No. 6, objeto del presente estudio:

Nombre común: Ponceau 4R

Colour index number: 16255

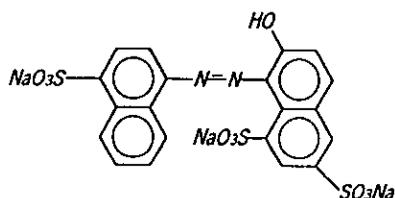
CAS —[2611-82-7]

Sinónimos : Rojo No. 6, C.I. New cocchine, Acid Red 18, C.I. Food Red 7, Coccin Red, Cochineal Red A.

Nombre Químico⁷: 1,3-naphtalenedisulfonic acid-7-hydroxy-8-[(4-sulfo-1-naphthalenyl) azo]- trisodium salt.

Fórmula condensada: $C_{20}H_{11}N_2Na_3O_{10}S_3$. P.M.= 604.4

Estructura química:



Este compuesto se encuentra comercialmente disponible en dos formas de presentación y aplicación:

1. Un polvo amorfo, de color rojo carmín, que contiene únicamente la sal trisódica y es, por lo tanto, muy soluble en agua.
2. Un segundo polvo amorfo de color rojo más intenso, que contiene la misma sal trisódica en forma de laca de hidróxido de aluminio y que es insoluble en agua.

La legislación señala que el Ponceau 4R se puede utilizar como agente colorante en medicinas, alimentos y bebidas a pesar de que se han reportado algunas reacciones de tipo alérgico. El consumo máximo diario de este compuesto por persona no debe ser superior a 4mg/Kg de peso corporal⁸; en estas condiciones se considera que el compuesto debe ser inocuo, aunque en la literatura se mencionen casos de algunas reacciones alérgicas, aún a estas bajas concentraciones.

⁶ The Society of dyers and colourists. The American Association of textile Chemists and Colourists. "Colour Index". 2nd Edition. England, U.S.A., 1956.

⁷ "Chemical Abstracts".

⁸ Martindale. "The Extra Pharmacopoeia". Edited by James F. Reynolds. 29th Edition. The Pharmaceutical Press, London, 1989.

ANTECEDENTES

Cabe señalar que el Ponceau 4R pertenece al grupo de los colorantes azóicos y que este tipo de compuestos es muy difícil de purificar, por este motivo en ocasiones se piensa que la toxicidad puede provenir de impurezas ó productos de degradación y no del producto mismo.

Por este hecho, y por la dificultad para obtener estos productos en forma pura, es importante contar con métodos de determinación confiables.

En el caso particular del compuesto objeto de este estudio, los reactivos químicamente puros indican una pureza mínima del 75% ⁹; sin embargo los productos comerciales a granel y de precio muy inferior aseguran una pureza superior a la mencionada.

Este hecho puede ser explicado por la dificultad que se presenta para obtener estándares puros que permitan realizar una cuantificación rápida y confiable.

En la actualidad, los métodos encontrados en la literatura y que se emplean para determinar el Ponceau 4R se basan en la realización de determinaciones simultáneas del Ponceau 4R con otros colorantes en productos comerciales tales como refrescos, bebidas no alcohólicas, medicinas, confitería, jugos de frutas, etc.. Las principales técnicas analíticas utilizadas para este tipo de determinaciones son ¹⁰:

- ✓ Cromatografía en capa micelar delgada, usando densitómetro de barrido.
- ✓ Espectrofotometría (con filtro Kalman).
- ✓ Espectrofotometría de la primera derivada.
- ✓ Espectrofotometría UV-Visible.
- ✓ HPLC
- ✓ TLC
- ✓ Voltamperometría de redisolución por desabsorción.

La dificultad en estas determinaciones radica en la falta de estándares puros. Con frecuencia, los productos comerciales son utilizados como estándares de referencia aunque no existan métodos confiables para la determinación de la pureza de estos productos.

Así pues, sería de gran utilidad desarrollar un método que permita cuantificar el colorante sin el uso de estándares puros del mismo producto.

⁹ Albricht®. "Catálogo Manual de Productos Químicos Finos". 1996-1997. México.

¹⁰ "Chemical Abstracts". 1990-1996.

CAPÍTULO III

PRINCIPIO DE LAS TÉCNICAS ANALÍTICAS UTILIZADAS

✓ INTERCAMBIO IÓNICO

Un intercambiador de iones se define como un sólido insoluble de peso molecular elevado que contiene iones móviles que pueden ser intercambiados por iones con carga del mismo signo provenientes de una disolución.

Los sólidos que responden a esta definición son numerosos y pueden ser de tipo inorgánico u orgánico, naturales o sintéticos. Debido a la sencillez de su preparación y manejo, los intercambiadores comúnmente utilizados en trabajo analítico son las resinas sintéticas. Las resinas están constituidas por una red macromolecular tridimensional formada generalmente por cadenas de poliestireno unidas con "puentes" de divinilbenceno mediante un proceso de copolimerización. En esta red macromolecular se insertan grupos funcionales ácidos o básicos (ionógenos fijos) cuyas cargas son neutralizadas por iones de carga contraria (contraiones) los cuales pueden ser intercambiados por iones de la misma carga que se encuentren en disolución.

Cuando una resina intercambiadora en forma A se pone en contacto con una disolución que contiene contraiones B (que poseen una carga del mismo signo), se establece el equilibrio:



en donde z y z son las cargas de A y B. Este equilibrio está desplazado en un sentido u otro según la afinidad relativa de la resina por A y B.

A fin de poder calcular la cantidad de resina necesaria para efectuar un intercambio de iones, es necesario conocer la capacidad de intercambio de la resina. Clásicamente, la capacidad de un intercambiador se define como el número de equivalentes del contraión presentes en una cantidad dada de éste.

✓ VALORACIONES POTENCIOMÉTRICAS

El punto final en una valoración puede ser determinado principalmente por dos formas: la primera, se basa en el cambio de color de un indicador y, la segunda, implica el desarrollo de una curva experimental por medio de una medida instrumental. El instrumento debe responder a una propiedad de la disolución que varíe en función del volumen del valorante añadido.

Las valoraciones potenciométricas son comúnmente utilizadas con este fin. Como su nombre lo indica se basan en la medida del potencial de la disolución en el transcurso de la valoración; la medida se realiza utilizando un electrodo de referencia y un electrodo indicador apropiado. Para sustancias con propiedades ácido-básicas, el electrodo indicador comúnmente utilizado es el electrodo de vidrio.

Los cambios bruscos de pH que suceden en las proximidades del punto de equivalencia determinan los puntos finales de una valoración y el intervalo de pH para tales cambios varía de una valoración a otra y está determinado por la naturaleza y la concentración del analito y del valorante; los puntos de equivalencia corresponden a puntos de inflexión de la curva obtenida.

Por medio de una valoración potenciométrica es posible determinar con gran exactitud la concentración desconocida de un analito a condición de que la reacción de valoración elegida sea lo suficientemente cuantitativa. Este tipo de valoraciones son ampliamente utilizadas por su sencillez, rapidez, economía y repetibilidad.

✓ CONDUCTIMETRÍA

La conductimetría es un método basado en la medida de la conductividad de una disolución la cual, a su vez, depende de la concentración de los iones presentes en una solución. En las valoraciones conductimétricas se busca encontrar variaciones bruscas de la conductividad que coincidan con el punto estequiométrico de la reacción de valoración. La participación de un determinado ion en la conductividad total de la disolución depende de la movilidad de dicho ion y está relacionada con la conductividad equivalente del mismo (λ_e); dado que los iones H^+ y OH^- son más móviles que los demás, la conductividad de una disolución disminuye considerablemente cuando estos son neutralizados. Este hecho da por resultado que las mediciones conductimétricas sean ampliamente utilizadas para valoraciones ácido-base.

Cabe señalar que este tipo de valoraciones son también utilizadas cuando un ion da lugar a un precipitado insoluble, dando por resultado la disminución de la conductividad antes del punto de equivalencia.

Tanto en el caso de valoraciones con formación de precipitado como ácido base se observa que, una vez pasado el punto de equivalencia, la conductividad aumenta debido al exceso del reactivo titulante iónico.

En esta forma una curva de valoración conductimétrica está formada por dos rectas de pendiente diferente que teóricamente deben interceptarse en el punto equivalente; sin embargo, con frecuencia se obtiene una curva donde el punto de intersección teórico no se observa debido a que - en concentraciones estequiométricas - la reacción no es completamente cuantitativa. En este caso, el punto de equivalencia se obtiene por la intersección de las pendientes de las dos ramas de la curva experimental obtenida y para trazar estas pendientes debe considerarse el mayor número de los puntos experimentales iniciales y finales de la valoración (en estas condiciones el equilibrio está desplazado por exceso de uno de los reactivos). Una ventaja de esta técnica radica en el hecho de que su uso puede extenderse a reacciones menos cuantitativas que las utilizadas para valoraciones potenciométricas o con indicador visual y que se pueden efectuar en medio diluidos (hasta 10^{-4} mol L⁻¹). La principal desventaja de este método radica en que todos los iones presentes en una disolución contribuyen a la conductividad de la misma y el efecto de la matriz puede provocar un efecto interferente sobre la medida.

✓ ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

El espectro infrarrojo se produce cuando fotones de la zona del infrarrojo del espectro electromagnético inciden sobre moléculas, produciendo vibraciones que se registran como picos de absorción a diferentes longitudes de onda. La energía necesaria para producir cada vibración es específica ya que varía en función de la naturaleza de los átomos y de los enlaces que los unen. Por tanto, las moléculas sólo absorben radiación infrarroja a ciertas longitudes de onda y frecuencias. El aspecto más útil de la espectroscopia infrarroja es su disponibilidad para identificar los grupos funcionales de un compuesto; por otra parte, indica la ausencia de otros grupos funcionales que darían absorciones fuertes en el caso de que estuvieran presentes. Con frecuencia surgen ambigüedades en la interpretación de los espectros infrarrojos ya que, grupos funcionales diferentes son capaces de producir una absorción en la misma longitud de onda. Por lo general, la observación de otras regiones del espectro permite determinar qué grupo funcional está presente.

Cuando el compuesto es puro y se cuenta con espectros de referencia, la espectroscopia infrarroja puede dar pruebas concluyentes de que dos sustancias son el mismo compuesto o no, ya que los picos en la región dactilar dependen de las vibraciones complejas que tiene toda la molécula. En efecto, es imposible que dos compuestos cualesquiera (excepto los enantiómeros) tengan precisamente el mismo espectro de infrarrojo; sin embargo, por sí misma, no permite la elucidación total de la estructura de un compuesto

desconocido la cual sólo puede lograrse utilizando otras técnicas espectroscópicas complementarias (UV-Visible , RMN, Masas, etc.).

✓ ESPECTROFOTOMETRÍA UV-VISIBLE

Las aplicaciones de la espectrofotometría de absorción UV-Visible se basan en la interacción de la radiación de la zona de UV-Visible del espectro electromagnético con moléculas que tienen electrones en niveles energéticos capaces de absorber radiación de estas longitudes de onda (dobles enlaces conjugados). La absorción de radiación es variable y característica de cada especie y al resultado se le llama espectro de absorción.

Con fines de identificación la espectroscopía UV-Visible sólo puede ser utilizada como técnica complementaria ya que el espectro de absorción consiste en una o varias bandas amplias sin estructura fina que en realidad son poco útiles para una identificación precisa. Esta espectroscopía se utiliza fundamentalmente para la cuantificación directa o indirecta de una gran variedad de especies inorgánicas, orgánicas y bioquímicas y es uno de los métodos más comúnmente utilizados en los laboratorios. Por su sensibilidad, exactitud, precisión y límites de detección en concentraciones del orden de 10^{-5} mol L⁻¹, la espectroscopía UV-Visible es uno de los métodos más poderosos y más utilizados en análisis cuantitativo. Permite la determinación simultánea de dos componentes en una mezcla sin necesidad de separación previa, además la selectividad puede ser aumentada por la formación de complejos, modificación del pH, etc.

Por su sencillez y costo relativamente bajo esta técnica ha sido fácilmente adaptada para métodos automáticos.

✓ ESPECTROSCOPIA DE MASAS

En un espectrómetro de masas, las moléculas se ionizan en un alto vacío y los iones resultantes de la fragmentación se clasifican de acuerdo a sus masas. El registro de la abundancia de los iones de cada una de las masas producidos durante la fragmentación, se denomina espectro de masas.

Para la ionización de las muestras y para la separación de los iones se emplean diferentes métodos. Sin embargo, los más comunes son el impacto electrónico para la ionización y la fragmentación de los iones y la deflexión magnética para separarlos.

PRINCIPIO DE LAS TÉCNICAS...

La importancia de la espectrometría de masas radica en que, al poder determinar las masas de las partículas generadas, es posible conocer la masa molecular, tener una idea de la estructura de la molécula, así como algunas indicaciones acerca de la estructura de los grupos funcionales.

CAPÍTULO IV

PARTE EXPERIMENTAL

IV.1. REACTIVOS Y MATERIAL

INSTRUMENTOS Y MATERIAL:

- *644 Conductometer Metrohm (Cte. de la celda $c = 0.76 \text{ cm}^{-1}$)*
- *662 Photometer Metrohm (Celda 1 cm)*
- *pH-metro Beckman Century SS-1*
- *Balanza analítica Mettler AE 240*
- *Agitadores magnéticos Tacussel*
- *Columna para cromatografía (10 mL)*
- *Pipetas volumétricas*
- *Matraces volumétricos*
- *Buretas de 25 y 50 mL*
- *Material de vidrio de uso común en el laboratorio.*

REACTIVOS:

Productos comerciales

- *Rojo No. 6 (C.I. Food Red 7), Laca (Producto comercial fabricado en U.S.A.)*
- *Rojo No. 6 (C.I. Food Red 7), Soluble (Producto comercial fabricado en U.S.A.)*
- *Resina Dowex X8 comercial (Catiónica)*

Productos de calidad Reactivo analítico (J.T. Baker® o Merck®)

- *Soluciones reguladoras de pH = 4 y pH = 10 (Merck®)*
- *Disoluciones de HCl preparadas a partir de HCl R.A.*
- *Disoluciones de NaOH preparadas a partir de NaOH R.A.*
- *Disolventes orgánicos para pruebas cualitativas (etanol, cloroformo, acetona, propanol, tetrahidrofurano)*

IV.II. DESARROLLO EXPERIMENTAL

1. SOLUBILIDAD DE LAS DOS FORMAS COMERCIALES DEL ROJO. 6.

Con la finalidad de determinar el tipo de disolventes que se pudieran emplear para las determinaciones analíticas del Rojo No. 6 (laca y soluble), se probó con diferentes disolventes (agua, acetona, etanol, propanol, THF, etc.) la solubilidad de ambas muestras. Se observó una notable diferencia en la capacidad de solubilidad del Rojo No. 6 en laca, con respecto al Rojo No. 6 sal trisódica, siendo mucho más soluble el segundo.

2. DETERMINACIONES ANALÍTICAS SOBRE ROJO No. 6 (SAL TRISÓDICA).

2.1. Purificación del colorante.

A fin de poder trabajar con muestras puras del colorante, se intentó purificarlo por recristalización. Para ello se utilizaron pares de disolventes de menor polaridad que el agua (etanol/acetona, agua/etanol y agua/acetona). En ninguna de ellas se logró recristalizar adecuadamente. Por consiguiente todo el desarrollo experimental se realizó con el producto comercial.

2.2. Obtención del espectro visible.

Se determinó el espectro de absorción de la disolución acuosa del colorante en su forma trisódica. Para ello se utilizó una disolución del producto comercial en concentración 3.2×10^{-2} mg/mL y se obtuvieron los valores de absorbancia en el intervalo de longitudes de onda comprendido entre 400 y 700 nm. Se observó un solo máximo de absorción en $\lambda = 510$ nm (figura 1).

2.3. Obtención del espectro visible en medio ácido y básico

Para determinar el espectro visible en medio ácido y básico, se prepararon disoluciones en estos medios a partir de una disolución del producto comercial en agua destilada (concentración 2 mg/mL):

PARTE EXPERIMENTAL

a) *Disolución ácida:* se colocó una alícuota de 4.0 mL de la disolución anterior en un matraz volumétrico de 250.0 mL, se agregaron 2.5 mL de ácido clorhídrico 1 mol L^{-1} y se completó el volumen hasta el aforo con agua destilada; esta disolución tuvo un pH final de 2.5.

b) *Disolución básica:* se preparó tomando otra alícuota de 4.0 mL de la disolución inicial y añadiendo 2.5 mL de NaOH 1 mol L^{-1} en un matraz volumétrico de 250.0 mL. Una vez completado hasta el aforo con agua destilada, el pH final de esta disolución fue 11.2.

Se determinó la absorbancia de ambas disoluciones en el intervalo de longitud de onda comprendido entre 400 y 700 nm. Para ambas disoluciones se observó un sólo máximo en 500 nm pero el de la forma básica presentó una menor absorción (figura 2).

2.4. Obtención del espectro de infrarrojo.

El espectro de infrarrojo del compuesto fue obtenido en pastilla de KBr. Los picos de absorción correspondientes a los principales grupos funcionales de la molécula coinciden con los del espectro IR encontrado en la literatura y obtenido en nujol (figura 3).

2.5. Obtención del espectro de masas.

Una muestra del colorante se sometió a un análisis de espectroscopía de masas, utilizando el método de FAB (Fast Atom Bombardment)¹. No fue posible obtener ninguna información con esta técnica, debido a la dificultad de volatilización del compuesto.

2.6. Intercambio iónico.

Antes de proceder al intercambio iónico del producto se procedió al acondicionamiento y determinación de la capacidad de la resina. Para ello se siguió procedimiento descrito a continuación:

2.6.1. Hinchamiento y determinación de la capacidad de la resina:

- Un lote de aproximadamente 30 g de la resina comercial seca se colocó en 250 mL de agua destilada y se mantuvo con agitación suave durante todo un día. Una vez hinchada la resina, se filtró y se sometió a lavados sucesivos con agua destilada (cada uno de ellos de 250 mL y manteniéndola nuevamente con agitación suave durante aproximadamente 1 hora antes de proceder a su filtración). A fin de acelerar la cinética del intercambio, la resina hinchada y lavada se sometió a equilibrios sucesivos de intercambio iónico con NaOH y HCl, ambos en concentración aproximada de 1 mol L^{-1} . Después del último intercambio y una vez la resina en su forma H^+ , se lavó varias veces con pequeñas porciones de agua destilada con la finalidad de eliminar por completo el exceso de ácido.

- Para asegurar que no quedara ningún exceso del ácido, se tomaron unas gotas de agua del lavado y se trataron con AgNO_3 . La ausencia de turbidez confirmó la eliminación total del ácido.

PARTE EXPERIMENTAL

- Se pesó con exactitud una cantidad aproximada de 2.5 g de esta resina húmeda y se colocó en un volumen de aproximadamente 50 mL; posteriormente se valoró con NaOH 0.1986 mol L⁻¹. El punto de equivalencia se determinó utilizando fenolftaleína como indicador. Esta operación se efectuó por triplicado. Una vez terminadas las valoraciones, las muestras de resina se filtraron y se dejaron secar durante 48 horas en una estufa a 50° C; posteriormente se pesaron obteniéndose los correspondientes pesos de resina seca.

- Por otra parte, una porción de la resina hinchada se secó en la estufa - a 50° C- durante 48 horas. Una vez seca, se pesó una muestra de 1.006 g, se colocó en agua y se sometió también a equilibrios sucesivos NaOH/HCl y lavados con agua destilada para eliminar el exceso de HCl. Esta muestra se valoró con NaOH 0.1986 mol L⁻¹, siguiendo la titulación potenciométrica. La curva de valoración obtenida muestra un solo punto de equivalencia, que tiene la forma de valoración de un ácido fuerte y corresponde a la valoración de los grupos sulfónicos de la resina. El volumen de NaOH gastado para llegar al punto de equivalencia es igual a 13.25 mL (figura 4).

2.6.2. Preparación de la columna de intercambio.

En una columna para cromatografía se empacaron aproximadamente 10 g de resina húmeda, cuidando en todo momento que la resina quedara uniforme en toda la columna

2.6.3. Transformación del colorante a la forma H⁺.

2.6.3.1 Una disolución de 27.0 mg del colorante en 10 mL de agua destilada, se hizo pasar lentamente a través de la columna de intercambio. La columna se lavó con varias porciones de agua destilada, recogiendo todo el líquido efluente en un matraz volumétrico de 50.0 mL. El volumen se completó hasta el aforo con agua destilada.

2.6.3.2. Por otra parte, se pesaron 32.6 mg del colorante y se disolvieron en 10 mL de agua destilada. La disolución se mezcló en un vaso de precipitados con aproximadamente 3 g de resina húmeda (en forma H⁺), y se colocó en agitación suave durante 1 hora para asegurar un intercambio cuantitativo. La mezcla se filtró para separar la resina. El líquido filtrado y las aguas de lavado se recogieron en un matraz volumétrico de 50.0 mL y el volumen se completó hasta el aforo con agua destilada.

2.7. Valoraciones Potenciométricas .

2.7.1. Valoración del colorante en forma H⁺: El colorante, transformado a su forma H⁺ por los procedimientos descritos en los párrafos 2.6.3.1. y 2.6.3.2., se valoró con NaOH 0.01986 mol L⁻¹. La curva de valoración obtenida en ambos casos corresponde a la de un ácido fuerte y sólo se observa un punto de equivalencia, correspondiente a los tres grupos sulfónicos; no se observa la neutralización del grupo fenólico . Esta operación se efectuó por triplicado, la forma de las gráficas obtenidas se presenta en la figura 5.

2.7.2. Valoración directa del colorante con HCl: Con el fin de determinar si el grupo fenólico se encontraba parcialmente en forma de sal sódica, una disolución del colorante de 30 mg/mL, se valoró con ácido clorhídrico 0.202 mol L⁻¹. Este procedimiento se realizó por duplicado sin que se observara en ninguna de las valoraciones un punto de equivalencia.

2.8. Valoración Conductimétrica.

A fin de tratar de valorar el grupo fenólico una disolución del colorante en concentración 2.65 mg/mL, se valoró con NaOH 0.1522 mol L⁻¹, y se efectuaron - después de cada adición del titulante- las correspondientes medidas de conductancia de la disolución. Este procedimiento se efectuó por triplicado. Los valores de conductancia (Q) vs Volumen de NaOH, una vez efectuadas las correcciones necesarias por los efectos de dilución sobre (Q) se representaron gráficamente. Los resultados obtenidos muestran una línea recta (aumento continuo de la conductancia) sin ningún cambio de pendiente.

3. DETERMINACIONES ANALÍTICAS SOBRE ROJO No. 6 (LACA).

3.1. Obtención del espectro visible de las formas ácida y básica.

Una masa de 207.7 mg de laca del colorante se colocó en un matraz volumétrico de 100.0 mL y se le adicionaron 3.5 mL de NaOH 0.1522 mol L⁻¹; el volumen se completó hasta el aforo con agua destilada. De la disolución así obtenida se tomaron dos alícuotas de 4.0 mL cada una y se colocaron en dos matraces volumétricos de 250.0 mL; a uno de estos matraces se añadió además, 25 mL de HCl 1 mol L⁻¹. En ambos se completó el volumen hasta el aforo con agua destilada. Para obtener el espectro visible de las dos disoluciones se midieron los valores de absorbancia en el intervalo de longitud de onda de 400 a 700 nm.

El espectro obtenido en medio ácido (pH = 4.3) muestra un máximo en 480 nm y se observa la aparición de una ligera absorción en 570 nm. El espectro obtenido en el medio básico sin neutralizar (pH=11.3) muestra dos máximos de absorción, uno en 510 y el otro, más bajo entre 530 y 540 nm y ambos con un valor de absorptividad molar superior al obtenido en medio ácido.

Los espectros de Absorbancia vs longitud de onda obtenidos se muestran en la figura 6.

3.2. Obtención del espectro infrarrojo.

El espectro de infrarrojo del compuesto fue obtenido en pastilla de KBr. Se observan máximos de absorción en valores de longitud de onda de 3398, 1472, 1294, 1078, 1046, 666,612 y 544 cm^{-1} . Dichos máximos son atribuidos a las vibraciones de los principales grupos funcionales de la molécula aunque se observan desplazamientos considerables con respecto a los obtenidos para el colorante en forma de la sal trisódica soluble. El espectro obtenido para la laca se muestra en la figura 7 y no existe antecedente en la literatura.

3.3. Obtención del espectro de masas.

El colorante se sometió al análisis de Espectroscopia de Masas, utilizando el método de FAB (Fast Atom Bombardment). No fue posible obtener ninguna información con esta técnica, debido a la dificultad para la volatilización de la laca.

3.4. Valoraciones potenciométricas (Valoración por retroceso del colorante en NaOH, con HCl).

Una masa de 102.0 mg del colorante se disolvió en 20.0 mL de NaOH 0.03972 mol L^{-1} y la disolución obtenida se valoró por retroceso con HCl 0.0404 mol L^{-1} . La curva de valoración muestra una ligera zona de amortiguamiento (que pudiera ser atribuida al sistema fenol / fenolato). La valoración se repitió tres veces; sin embargo, en ninguno de los casos fue posible determinar el punto de equivalencia correspondiente al grupo fenolato (ni directamente de la curva de valoración potenciométrica ni por el método de la primera derivada). El consumo de HCl total es superior al requerido para la valoración de la sosa añadida. La curva de valoración obtenida se muestra en la figura 8.

3.5. Valoraciones Conductimétricas.

Se pesó con exactitud, una cantidad aproximada de 200 mg de la laca la cual se colocó en un matraz volumétrico de 100.0 mL y se disolvió en 10.0 mL de NaOH 0.1522 mol L^{-1} . El volumen se completó hasta el aforo con agua destilada. La disolución obtenida se valoró por retroceso con HCl 0.1522 mol L^{-1} , efectuando las medidas de conductancia correspondientes después de cada adición del ácido. En la gráfica de Q (correctada por el efecto de dilución) vs volumen de HCl se observan dos cambios de pendiente que corresponden a dos puntos de equivalencia. El volumen de ácido clorhídrico utilizado para llegar al segundo punto de equivalencia es superior al necesario para la neutralización del hidróxido de sodio añadido. El procedimiento se realizó por cuadruplicado y en todos los casos

los resultados fueron equivalentes. La gráfica obtenida en una de las valoraciones efectuadas se muestra en la figura 9.

Una de las valoraciones se siguió potenciométricamente de manera simultánea, el pH correspondiente al primer punto de equivalencia (primer cambio de pendiente) fue 11.5, mientras que al segundo punto de equivalencia le correspondió un pH = 4.3 (figura 10).

¹ **MÉTODO DE FAB (FAST ATOM BAMBARDMENT):** Al bombardear la superficie de un líquido con un haz de átomos rápidos, se produce una desorción continua de iones característicos del líquido. Si disolvemos una muestra en un disolvente o matriz, el bombardeo produce iones moleculares o pseudomoleculares.

El bombardeo puede realizarse con átomos de un gas inerte para evitar reactividad superficial con la muestra. Se puede utilizar He, Ar o Xe, aunque éste último es generalmente el preferido por conseguir una ionización más eficiente, debido a su mayor masa atómica.

El gas inerte es introducido a una cavidad donde es parcialmente ionizado por bombardeo electrónico, formando iones positivos que son inmediatamente acelerados por campos eléctricos de modo que se favorezcan las colisiones entre iones acelerados y átomos neutros lentos, produciéndose intercambios de carga que originan átomos neutros rápidos los cuales son los que bombardean la superficie de la muestra, por lo que se ioniza a la matriz (p. ej. glicerol, G) cuyos iones reaccionan con las demás moléculas de ésta para producir iones reactivos $(G_n+H)^+$, en forma análoga a la ionización química. Las moléculas de una muestra, participan en la transferencia protonica, transferencia de hidruro o reacciones de pares iónicas con los iones reactivos $(G_n+H)^+$, para producir iones pseudomoleculares como $(M+H)^+$, $(M-H)^-$, $(M+G+H)^+$.

Matrices: Glicerol, hidroglicerol, 3-nitrobenzil alcohol, trietanolamina, entre otros.

IV.III. FIGURAS

FIGURA 1: ESPECTRO VISIBLE DEL ROJO No. 6 (SAL TRISÓDICA)

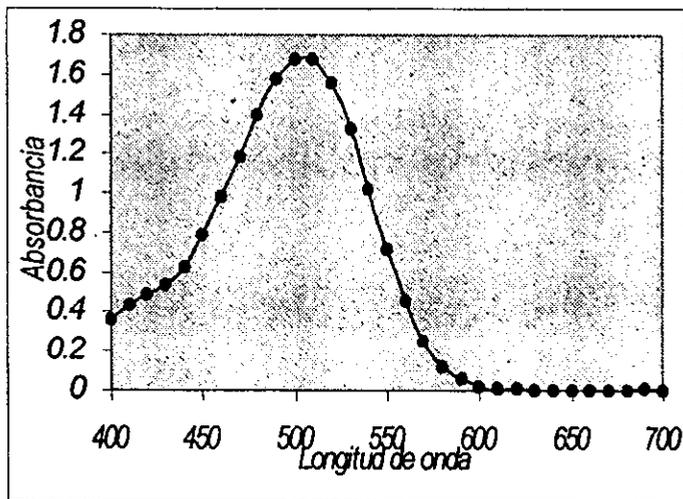


FIGURA 2: ESPECTRO VISIBLE EN MEDIO ÁCIDO Y BÁSICO (SAL TRISÓDICA)

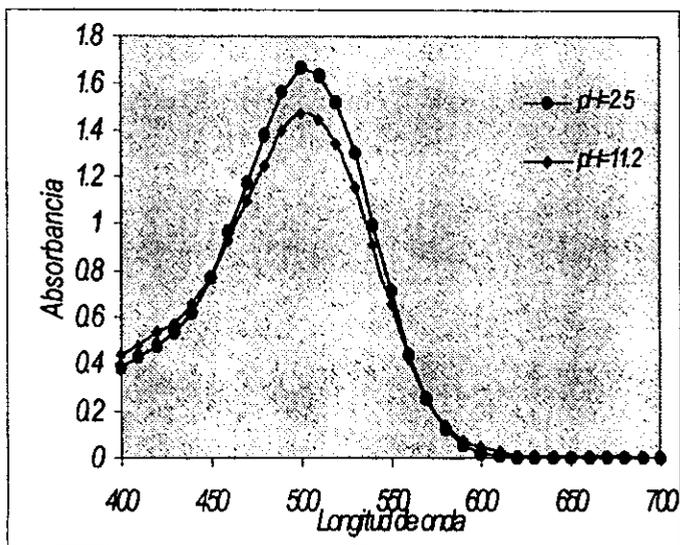


FIGURA 3: ESPECTRO INFRARROJO DEL ROJO No. 6 (SAL TRISÓDICA)

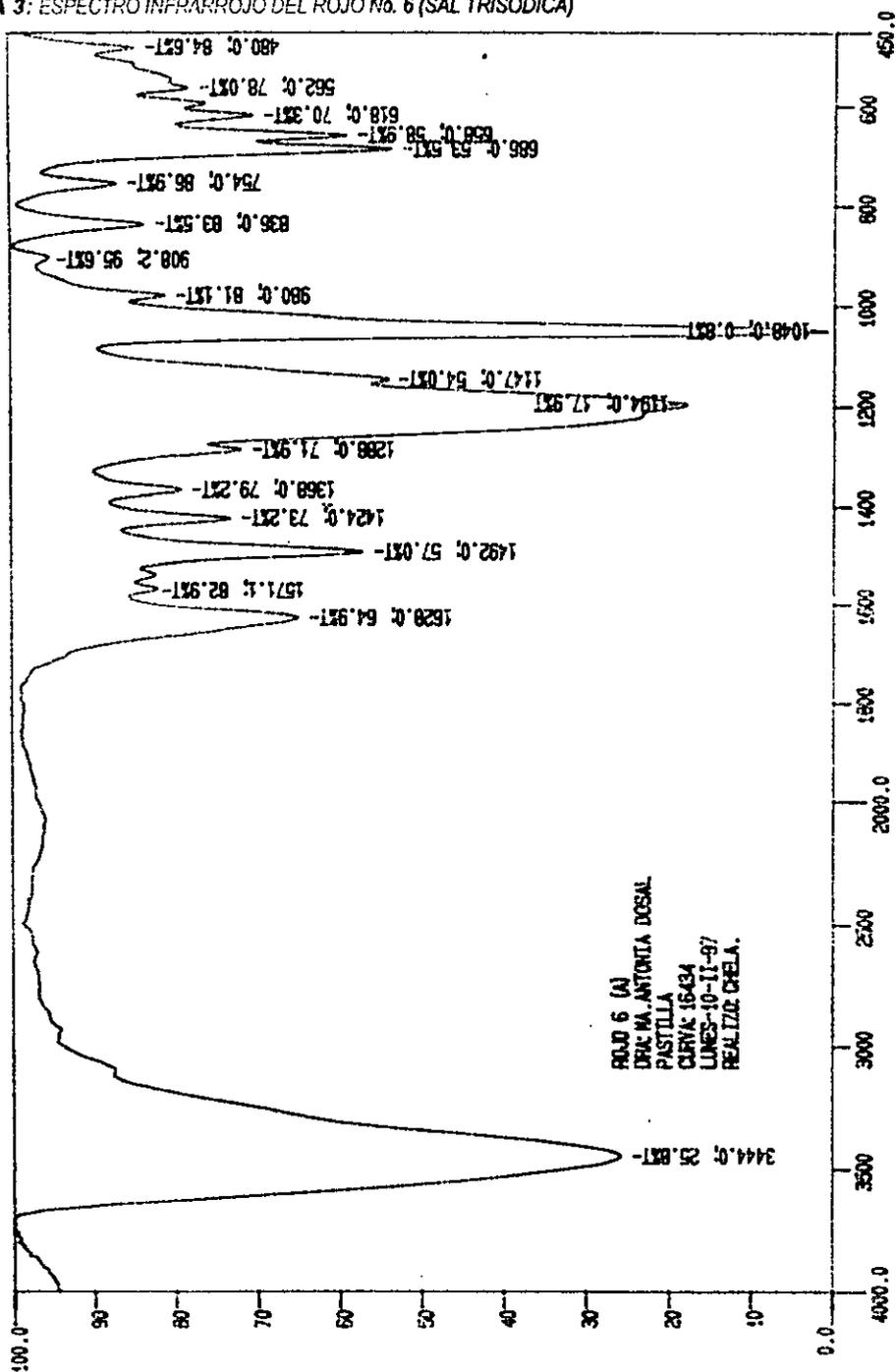


FIGURA 4: DETERMINACIÓN DE LA CAPACIDAD DE LA RESINA

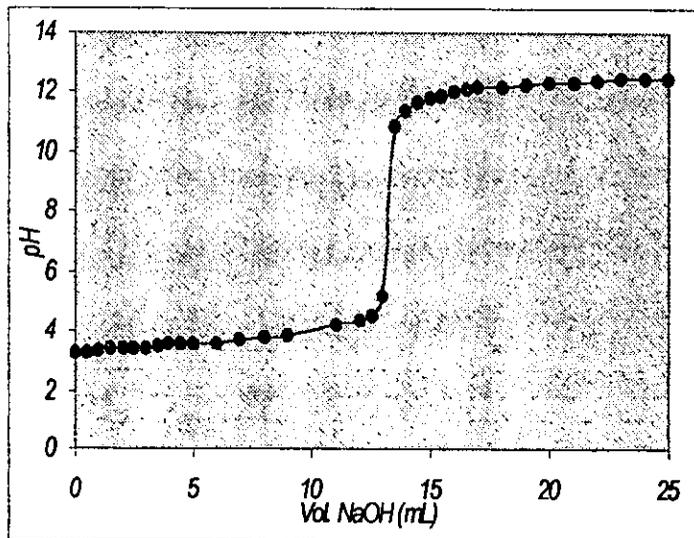


FIGURA 5: VALORACIÓN DEL COLORANTE TRANSFORMADO A SU FORMA ÁCIDA (SAL TRISÓDICA)

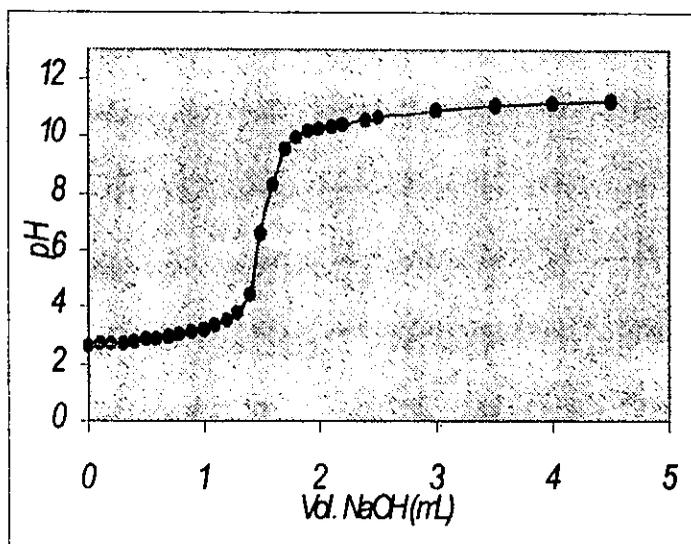


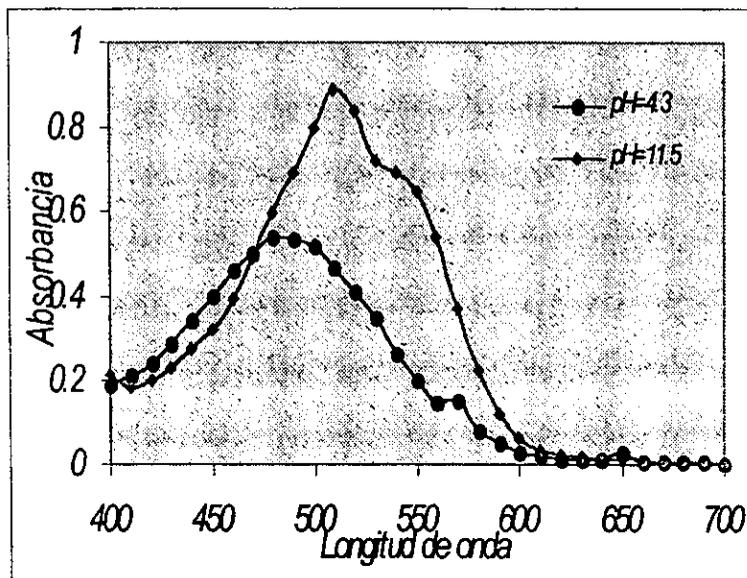
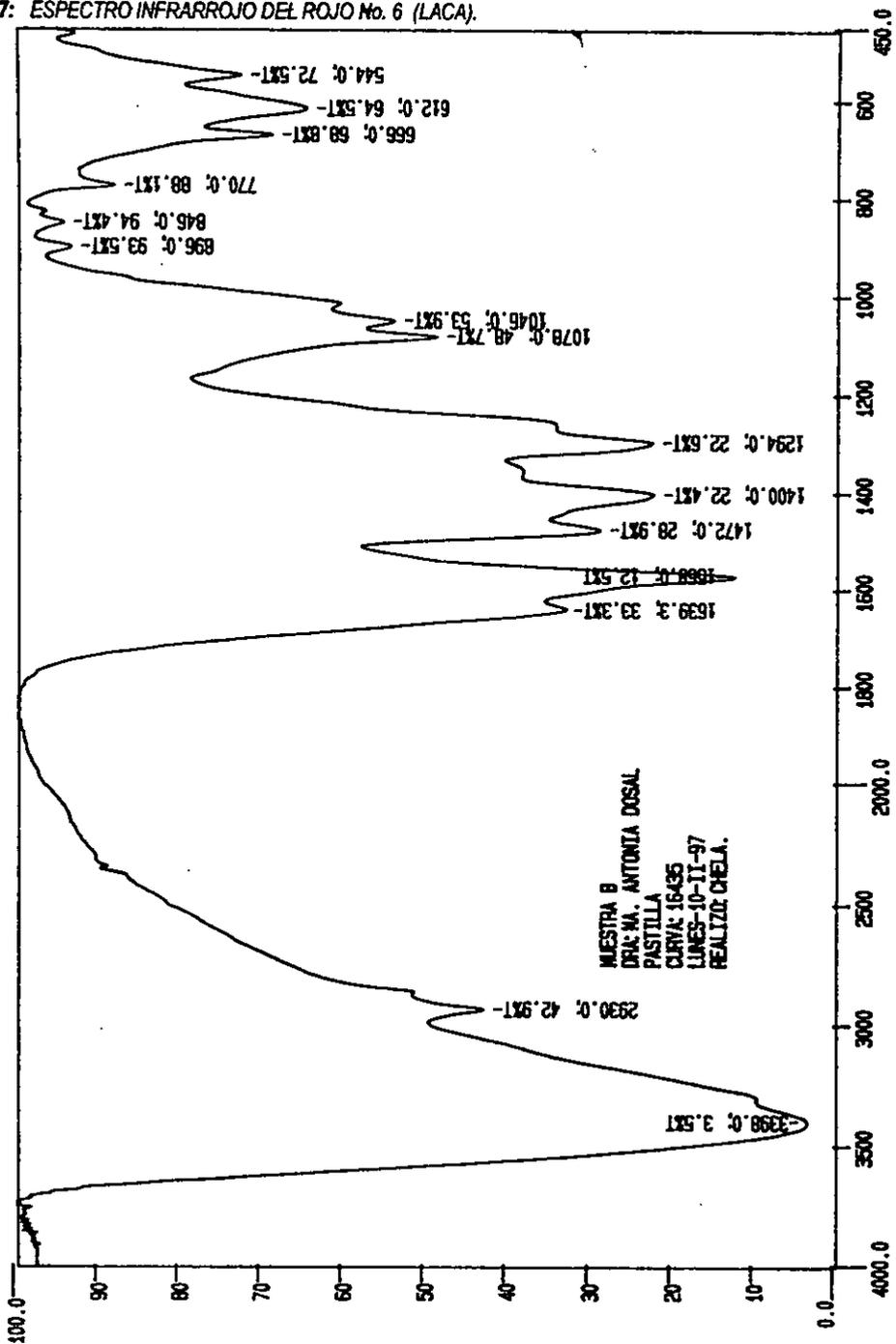
FIGURA 6: ESPECTRO VISIBLE DE LAS FORMAS ÁCIDA Y BÁSICA (LACA)

FIGURA 7: ESPECTRO INFRARROJO DEL ROJO No. 6 (LACA).



CH-1

ESPECTROS INFRARROJO DEL ROJO No. 6 (A=SAL TRISÓDICA, B= LACA).

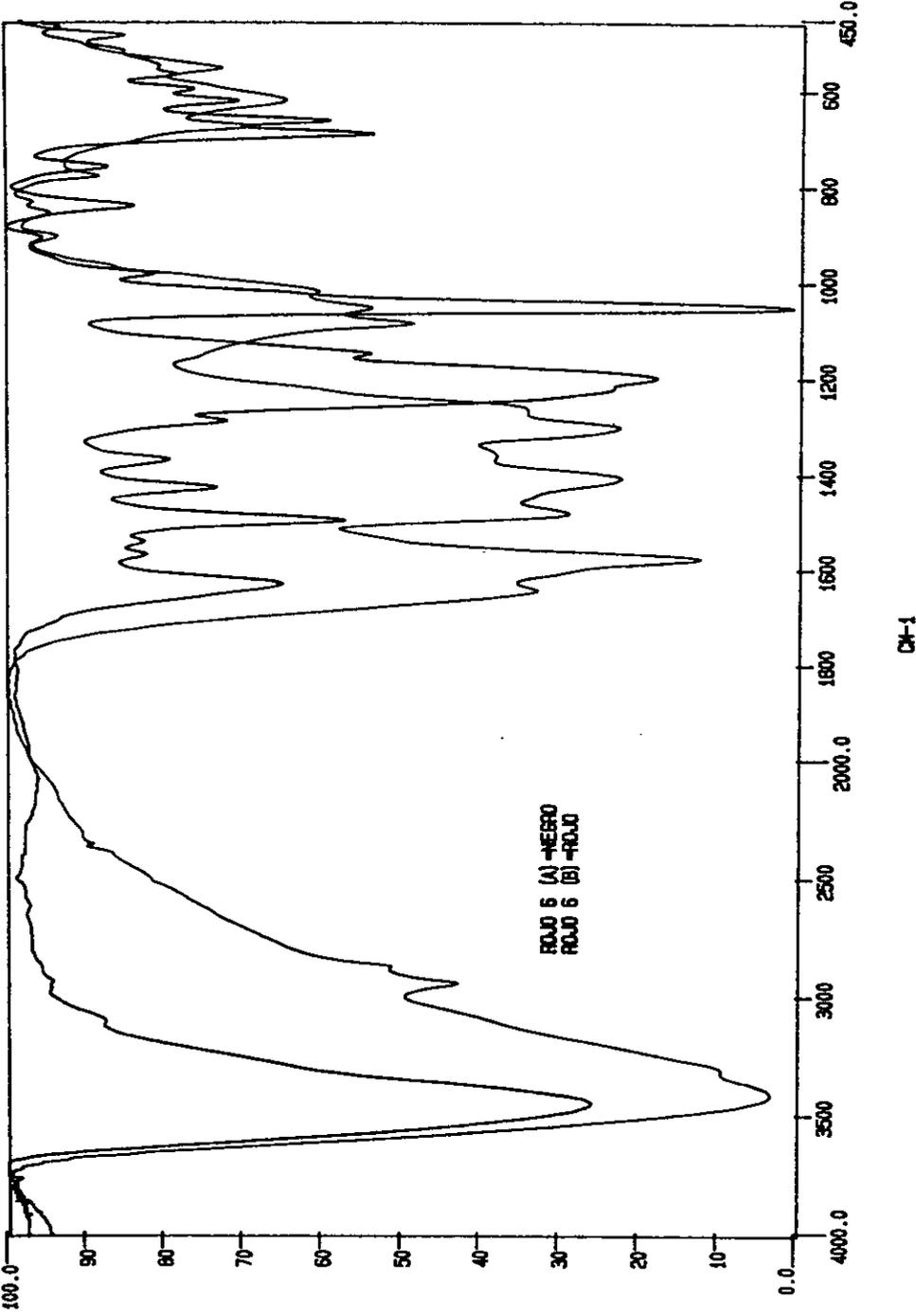


FIGURA 8: VALORACIÓN POR RETROCESO DE LA LACA EN NaOH, CON HCl

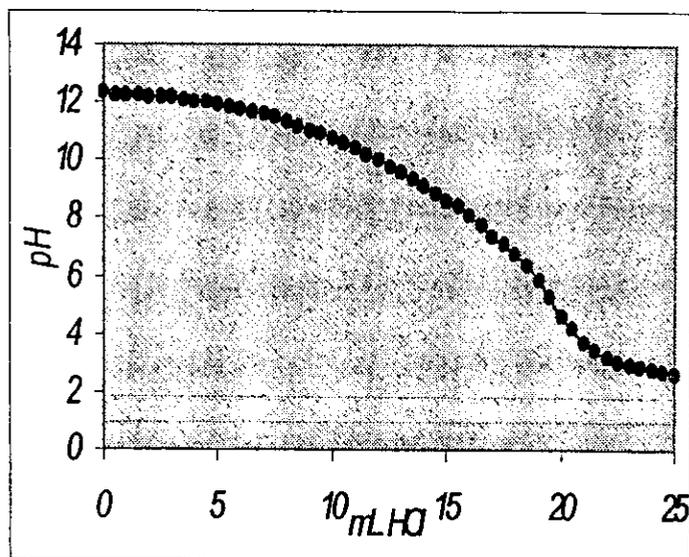


FIGURA 9: VALORACIÓN CONDUCTIMÉTRICA (LACA)

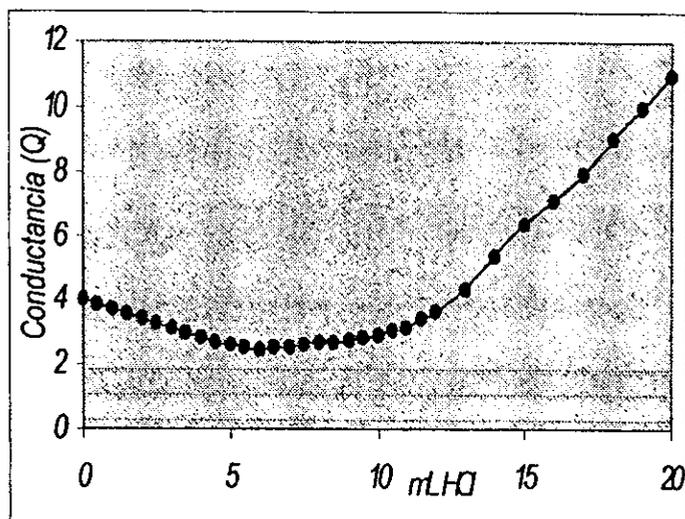
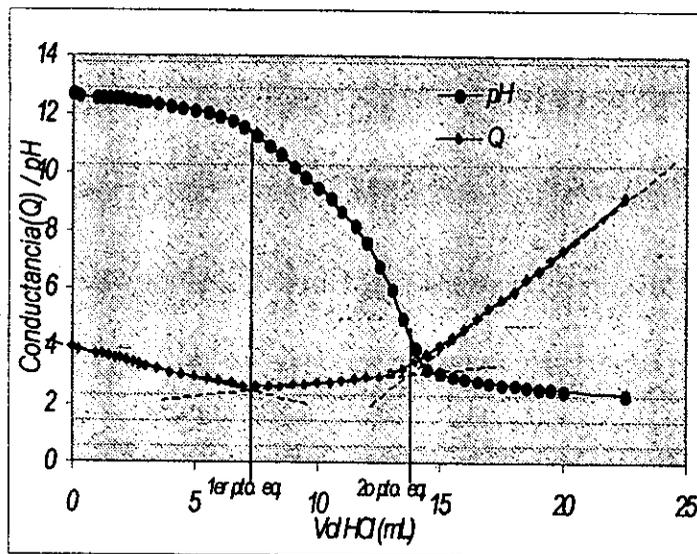


FIGURA 10: VALORACIÓN CONDUCTIMÉTRICA CON MEDICIÓN SIMULTÁNEA DEL pH (LACA)



CAPÍTULO V

RESULTADOS - DISCUSIÓN

1. SOLUBILIDAD DE LAS DOS FORMAS COMERCIALES DEL ROJO No. 6

DISOLVENTE	Rojo No. 6 (Sal trisódica)	Rojo No. 6 (Laca de Al(OH) ₃)
Agua destilada	Muy soluble	Poco soluble
NaOH	Muy soluble	Muy soluble
Acetona	Poco soluble	Insoluble
Etanol	Poco soluble	Insoluble
Cloroformo	Poco soluble	Insoluble
THF	Poco soluble	Insoluble
Propanol	Poco soluble	Insoluble

2. DETERMINACIONES ANALÍTICAS SOBRE EL ROJO No. 6 (SAL TRISÓDICA)

DETERMINACIÓN	RESULTADO	DISCUSIÓN DE RESULTADOS
2.1. Purificación del colorante	No se logró recristalizar el colorante en ninguno de los pares de disolventes empleados.	No es posible la purificación del colorante por recristalización.
2.2. Obtención del espectro visible	$\lambda_{max} = 510 \text{ nm}$ $\kappa = 52.13 \text{ L/g cm}$ Figura 1.	El valor de absorptividad se calculó tomando en consideración la pureza del reactivo (Capítulo-V, sección-2.7.).
2.3. Obtención del espectro visible en medio ácido y básico	Solución ácida: pH=2.5 $\lambda_{max} = 500 \text{ nm}$ $\kappa = 52.13 \text{ L/g cm}$ Solución básica: pH=11.2 $\lambda_{max} = 500 \text{ nm}$ $\kappa = 45.90 \text{ L/g cm}$ Figura 2.	En ambos casos se observa un ligero desplazamiento hipsocrómico que pudiera ser atribuido a la fuerza iónica del medio. El valor de κ disminuye cuando el colorante se encuentra en la forma básica del fenol.

DETERMINACIÓN	RESULTADO	DISCUSIÓN DE RESULTADOS
2.4. Obtención del espectro infrarrojo	Los máximos de absorción correspondientes a los principales grupos funcionales coinciden con el del espectro encontrado en la literatura aunque se observan bandas adicionales y ligeros desplazamientos en algunos de las bandas de absorción. Figura 3.	El espectro obtenido fue determinado en KBr, y el espectro de la literatura está determinado en Nujol; las bandas adicionales corresponden a este compuesto y los leves desplazamientos pueden también ser atribuidas a los medios empleados.
2.5. Obtención del espectro de masas	No se logró obtener información por esta técnica analítica.	Para tratar de obtener el espectro de masas de este compuesto se requiere una técnica especial no contemplada en el presente trabajo.
2.6. Intercambio iónico	Capacidad de la Resina determinada potenciométricamente (Muestra 1): Masa de resina = 1.006 g de resina seca Volumen de NaOH 0.1986 mol L ⁻¹ gastado = 13.25 mL. Figura 4. Capacidad de la resina = 2.616 meq/g de resina seca en forma H ⁺ . Capacidad de la resina determinada con indicador visual (Muestra 2 ,3, y 4): Masas de resina húmeda : 2.459, 2.662 y 2.734 g . Volúmenes de titulante gastados: 9.0, 10.0 y 10.0 mL de NaOH 0.1986 mol L ⁻¹ respectivamente. Capacidad = 0.727, 0.746 y 0.726 meq/g de resina húmeda, respectivamente. Capacidad promedio = 0.736 meq/g de resina húmeda	Las características de la resina utilizada son: Densidad de la resina seca: $\delta_s = 0.77$ g / mL. Densidad de la resina húmeda: $\delta_h = 0.92$ g / mL $\pm 1.6 \times 10^{-3}$. % Hinchamiento: 257% Capacidad científica : 2.616 meq / g. Capacidad técnica: 0.676 meq / mL ± 0.011 .

RESULTADOS-DISCUSSION

DETERMINACIÓN	RESULTADO	DISCUSIÓN DE RESULTADOS
<p>2.7. Valoraciones Potenciométricas</p>	<p>2.7.1. Valoración del colorante en forma H⁺: - Valoración 1 (procedimiento descrito en 2.6.3.1): Volumen utilizado de la disolución = 25.0 mL. Volumen de NaOH 0.01986 mol L⁻¹ gastado = 1.52 mL. Pureza del colorante = 45.04 % - Valoración 2 (procedimiento descrito en 2.6.3.2): Volúmenes utilizados = 20.0 mL y 25.0 mL de disolución. Volúmenes gastados de NaOH 0.01986 mol L⁻¹ = 1.4 y 1.85 mL. Pureza del colorante = 42.96 y 45.41 %, respectivamente. Figura 5.</p> <p>2.7.2. Valoración directa con HCl: No se observan en la curva inflexiones que puedan ser atribuidas a la neutralización del grupo fenolato.</p>	<p>La transformación del colorante puede efectuarse en un solo equilibrio. La pureza del colorante comercial obtenida por este método es de 44.47 ± 1.32 % (*). Cabe señalar que (dependiendo del proceso de síntesis) impurezas de ácido o sales procedentes de ácidos fuertes podrían interferir en la determinación.</p> <p>El producto comercial no contiene cantidades apreciables de impurezas en forma fenolato.</p>
<p>2.8. Valoración Conductimétrica</p>	<p>No hay cambios de pendiente durante la valoración, y solo se observa un aumento constante de la conductividad.</p>	<p>La acidez del grupo fenólico es muy débil lo que puede ser explicada por su posición orto con respecto al grupo diazo.</p>

3. DETERMINACIONES ANALÍTICAS SOBRE EL ROJO No. 6 (LACA)

DETERMINACIÓN	RESULTADO	DISCUSIÓN DE RESULTADOS
<p>3.1. Obtención del espectro visible de las formas ácida y básica</p>	<p>Solución ácida pH = 4.3 λ max = 480 nm κ = 16.86 L/g cm</p> <p>Solución básica pH = 11.5 λ max = 510 y 530 nm κ = 27.66 y 22.48 L/g cm (para 510 y 530 nm respectivamente). Figura 6.</p>	<p>El valor de absorptividad calculado correspondería al compuesto 100 % puro. La aparición de un segundo máximo indica la presencia de un segundo compuesto que puede ser un complejo con el aluminio (III), cuya formación se favorece en medio básico. Esta formación del complejo puede explicar el hecho de que la absorptividad específica de la laca sea superior en medio básico (situación contraria a la observada en el caso de la forma soluble).</p>
<p>3.2. Obtención del espectro infrarrojo</p>	<p>Se observan desplazamientos significativos en máximos de absorción correspondientes a los principales grupos funcionales de la molécula. Figura 7.</p>	<p>El desplazamiento de los máximos sugiere interacción entre el colorante y el hidróxido de aluminio (aún en estado sólido).</p>
<p>3.3. Obtención del espectro de masas</p>	<p>No se logró obtener información por esta técnica analítica.</p>	<p>Para tratar de obtener el espectro de masas de este compuesto se requiere una técnica especial no contemplada en el presente trabajo.</p>
<p>3.4. Valoraciones Potenciométricas (Valoración por retroceso del colorante en NaOH, con HCl)</p>	<p>No se logra detectar el punto de equivalencia de la neutralización del fenolato solo. El consumo de HCl es superior al requerido para la neutralización de la sosa total. Figura 8.</p>	<p>Existen en disolución bases cuya fuerza no permite distinguir las de la sosa en exceso. La neutralización del aluminato formado al disolver la laca en un exceso de NaOH no regenera al hidróxido de aluminio original (y según el pH puede pasar hasta las especies $Al(OH)_2^+$, $Al(OH)_2^{2+}$ o Al^{3+}). A pH = 4.3, la especie predominante es el Al^{3+} (Anexo).</p>

DETERMINACIÓN	RESULTADO	DISCUSIÓN DE RESULTADOS
3.5. Valoraciones Conductimétricas	<p>Muestras preparadas de acuerdo a procedimiento descrito en 3.5.</p> <p>Muestra 1 Masa de laca utilizada: 201.7 mg de colorante Puntos de inflexión de la curva conductimétrica: Volumen gastado de HCl: 5.8 y 11.3 mL</p> <p>Muestra 2 Masa de laca utilizada: 204.3 mg de colorante Puntos de inflexión de la curva conductimétrica: Volumen gastado de HCl: 5.2 y 11.6 mL</p> <p>Muestra 3 Masa de laca utilizada 208.2 mg de colorante Puntos de inflexión de la curva conductimétrica: Volumen gastado de HCl: 5.5 y 12.4 mL</p> <p>Muestra 4 Masa de laca utilizada: 206.9 mg de colorante Puntos de inflexión de la curva conductimétrica: Volumen gastado de HCl: 5.4 y 11.4 mL</p> <p>Figura 9. pH al primer punto de equivalencia = 11.5 pH al segundo punto de equivalencia = 4.3 Figura 10.</p>	<p>El primer punto de inflexión corresponde al exceso de NaOH añadida. En efecto la neutralización de la sosa da lugar a una disminución de la conductancia de la disolución por la desaparición de los iones OH^- ($\lambda^\circ = 180 \text{ S eq}^{-1} \text{ cm}^2$), pasado este punto se observa un aumento de la conductancia que puede ser atribuido a la sustitución de los iones fenolato por iones Cl^- y de los iones aluminato por iones Cl^- y Al^{3+}. El segundo punto de inflexión corresponde al aumento de la conductancia debida a los iones H^+ y Cl^- provenientes del ácido clorhídrico en exceso.</p> <p>La pureza del colorante, obtenida por diferencia de los volúmenes gastados para llegar a los dos puntos de equivalencia y con base en el modelo teórico propuesto (Anexo) es igual a $94.08 \pm 0.79 \%$ (*). Cabe señalar que los procedimientos usuales, basados en los valores de absorptividad (molar ó específica) dan valores muy inferiores a los obtenidos por este método.</p>

(*) NOTA: Los promedios de pureza aquí señalados se dan con sus correspondientes desviaciones estándar, y fueron calculados a partir de los resultados obtenidos en las determinaciones realizadas para cada caso. Posteriormente se determinaron los intervalos de variación, con un 95% de confianza en la determinación para dichos promedios y los resultados obtenidos se informan en las conclusiones de este trabajo.

CAPÍTULO VI

CONCLUSIONES

Las siguientes conclusiones corresponden a los estudios efectuados con las dos presentaciones del Rojo No. 6 comercial. A menos que se indique la palabra "faca", los resultados se refieren a la presentación soluble en forma de sal trisódica.

1. El procedimiento de intercambio iónico del Rojo No. 6, con una resina ácido fuerte (en forma H^+), permite la determinación del colorante por medio de una valoración ácido-base. La pureza del producto comercial utilizado fue de $44.47 \pm 1.32 \%$, con un 95 % de confianza de la exactitud del valor. Los resultados obtenidos por equilibrio dinámico en columna o por un solo equilibrio, son muy similares.
2. El espectro de absorción del colorante en agua, muestra un máximo de absorción en la $\lambda = 510 \text{ nm}$, con un coeficiente de absorptividad molar $\epsilon = 70851 \text{ L/mol cm}$ (este coeficiente ha sido calculado con base en la pureza determinada para el producto y asumiendo que las impurezas no absorben en dicho máximo).
3. La forma ácida y básica del Rojo No. 6, presentan máximos de absorción en la misma longitud de onda ($\lambda = 510 \text{ nm}$).
4. Los coeficientes de absorptividad molar en la longitud de onda de máxima absorción de las formas ácida y básica del Rojo No. 6 ($\mu < 0.005$, para ambas soluciones) no son iguales. El valor de la absorptividad molar de la forma ácida (corregido con base en la pureza) es $\epsilon = 70851 \text{ L/mol cm}$ mientras que en de la forma básica es $\epsilon = 62384 \text{ L/mol cm}$.
5. La no coincidencia de los valores de absorptividad molar en agua y en medio básico muestran que el grupo fenólico si se encuentra disociado en la disolución básica, aunque sus propiedades ácido-base no hayan podido determinarse con las experiencias realizadas.

CONCLUSIONES

6. Con base en el modelo teórico propuesto, el método de valoración conductimétrica indirecta de la laca con HCl, permite determinar la pureza del producto. El valor de la pureza estimado para las muestras utilizadas es de $94.08 \pm 1.26 \%$, con un 95 % de confianza de la determinación.
7. La repetibilidad en los resultados de la pureza de la laca, muestra que el modelo teórico propuesto, es adecuado.
8. El espectro de absorción de la laca en medio básico ($\mu < 0.005$) muestra dos máximos de absorción en $\lambda = 510$ y $\lambda = 530$ nm, cuyos valores de absortividad molar son: $\epsilon = 17771$ L/mol cm y $\epsilon = 14443$ L/mol cm, respectivamente (ambos considerando la pureza determinada).
9. El espectro de absorción de la laca en medio ácido ($\mu < 0.005$), muestra un solo máximo de absorción en $\lambda = 480$ nm, con un valor de absortividad molar $\epsilon = 10832$ L/mol cm, y presenta una pequeña inflexión en $\lambda = 570$ nm.
10. La presencia de una segunda absorción en el espectro de la laca (principalmente en medio básico) puede ser atribuida a la formación de un complejo con el ion Al^{3+} . La verificación de esta hipótesis sale de los objetivos del presente trabajo.
11. El espectro IR del Rojo No. 6 en forma de laca se presenta por primera vez. Este espectro difiere del espectro IR de la forma soluble y sugiere una interacción entre los enlaces de las moléculas del colorante y el hidróxido de aluminio.
12. Los resultados obtenidos muestran que la ausencia de estándares puros no permite la determinación de la pureza de colorantes (y en este caso en particular del Rojo No. 6) basada únicamente en medidas de absorbancia.

ANEXO

Si se considera que la laca está constituida exclusivamente por el colorante Rojo No. 6 y el hidróxido de aluminio ($Al(OH)_3$), cuyas masas moleculares son 604.4 y 78 g/mol, respectivamente, es posible plantear la siguiente ecuación:

$$M = 78x + 604.4y \dots\dots\dots (\text{ec. 1})$$

En donde:

M = masa del colorante en gramos

x = moles de $Al(OH)_3$

y = moles de Rojo No. 6

Por otra parte, el balance de masas total del aluminio disuelto en medio básico es:

$$Al(III)_{TOTAL} = Al^{3+} + Al(OH)^{2+} + Al(OH)_2^+ + Al(OH)_3 + Al(OH)_4^- \\ Al^{3+} [1 + \beta_1 [OH^-] + \beta_2 [OH^-]^2 + \beta_3 [OH^-]^3 + \beta_4 [OH^-]^4]$$

En donde β_1 , β_2 , β_3 y β_4 representan las constantes globales de formación de los complejos sucesivos del $Al(III)$ con el OH^- .

El pH medido durante el transcurso de la valoración conductimétrica muestra que:

- a) La especie del aluminio predominante a $pH = 11.5$ (que corresponde al punto de equivalencia de la neutralización de la sosa en exceso), es el $Al(OH)_4^-$.
- b) La especie del aluminio que predomina a $pH = 4.3$ (pH que corresponde al punto de equivalencia de la neutralización del $R-O^-$ y del $Al(OH)_4^-$), es el ion Al^{3+} .

Por lo tanto, es posible considerar que la reacción de neutralización del complejo $Al(OH)_4^-$ es:



Y entonces, se tiene que:

$$4x + y = mH^+ \dots\dots\dots (\text{ec. 2})$$

en donde mH^+ = moles de ácido gastadas en la valoración simultánea del Rojo No. 6 y el $Al(OH)_3$

La resolución del sistema de las ecuaciones simultáneas 1 y 2 (planteadas conforme al modelo teórico propuesto), permite obtener las cantidades de Rojo No.6 y $Al(OH)_3$ que contiene la muestra de colorante. Los resultados obtenidos con las diferentes muestras valoradas se muestran en la siguiente tabla:

Masa de colorante (mg)	mmoles de y	mmoles de x	Masa de y (mg)	Masa de x (mg)	% de y (mg)
201.7	0.3169	0.1300	191.56	10.14	94.95
204.3	0.3168	0.1643	191.48	12.82	93.72
208.2	0.3209	0.1823	193.98	14.22	93.17
206.9	0.3233	0.1475	195.40	11.50	94.44

El porcentaje de y en la muestra indica la pureza del Rojo No. 6 en el colorante (leca). La repetibilidad de los resultados confirman la validez del modelo propuesto (el grado de confianza se determina mediante métodos estadísticos).

BIBLIOGRAFÍA

1. Aldrich®. "Catálogo Manual de Productos Químicos Finos". 1996-1997. México.
2. AOAC. "Official Methods of Analysis". 16th Edition. 1995.
3. The Society of dyers and colourists. The American Association of textile Chemists and Colourists. "Colour Index". 2nd Edition. England, U.S.A., 1956.
4. Charlot, G. "Química Analítica General". Tomo II. Métodos electroquímicos y absorciométricos. Cromatografía. Editorial Toray-masson, S.A. Barcelona, 1975.
5. "Chemical Abstracts". 1990-1996.
6. "Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos". 6^ª Edición. México.
7. Genaro, A.R. "Remington's Pharmaceutical Sciences". 17th Edition. Mack Publishing Copmany. Easton, Pennsylvania 18042. Philadelphia, 1985.
8. Howe-Grant; M. Kirk-Othmer. "Encyclopedia of Chemical Technology". Vol. 6. 4th Edition. A Wiley Interscience Publication, John Wiley & Sons. U.S.A., 1993.
9. L.G. Wade, Jr. "Química Orgánica". Prentice-Hall Hispanoamericana, S.A. 2^ª Edición. México, 1995.
10. Martindale. "The Extra Phramacopeia". Edited by James F. Reynolds. 29th Edition. The Pharmaceutical Press. London, 1989.
11. Pouchert Ch. J. "The Aldrich Library of FT-IR Spectra". Edition I. Vol. 2. Aldrich Chemical Co., Inc. U.S.A., 1985.
12. Skoog, D.A.; West, D.M.; Holler, F.J. "Química Analítica". McGraw-Hill. 6^ª Edición. México, 1995.

BIBLIOGRAFÍA

13. Swarbrick, J.; Boylan, J. *"Encyclopedia of Pharmaceutical Technology"*. Vol.3. Marcel Dekker Inc. U.S.A., 1990.
14. *"The Pharmaceutical Codex"*. 11th Edition. The Pharmaceutical Press. London, 1979.
15. Willard, H.H.; Merritt, L.L. Jr. *"Métodos Instrumentales de Análisis"*. Compañía Editorial Continental, S.A. de C.V. 4^a Reimpresión. México, 1992.