

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA PROFESIONAL DE QUIMICA



TESIS

PARA OPTAR EL TITULO PROFESIONAL DE:

LICENCIADO EN QUIMICA

TITULADA:

"OBTENCION Y CARACTERIZACION DE CARMINES
DE LOS METALES ALCALINOS TERREOS A
PARTIR DE LA COCHINILLA"

PRESENTADA POR:

VICTOR HUGO PERAGALLO BARRIOS

LIMA - PERU

1997

INDICE

CAPITULO I : INTRODUCCION	1-6
1.1 GENERALIDADES	3
1.2 ANTECEDENTES DE LA PROBLEMÁTICA DE LA EXTRACCION Y PURIFICACION DEL ACIDO CARMÍNICO Y CARMINES	
1.2.1 Extracción del ácido carmínico.	8
1.2.2 Purificación del ácido carmínico	16
1.2.3 Obtención de carmines.	17
1.2.4 Purificación de carmines	19
1.2.5 Caracterización de carmines.	20
CAPITULO II : OBJETIVOS	21
EXTRACCION DEL ACIDO CARMÍNICO	
CAPITULO III : PARTE EXPERIMENTAL	
3.1 EVALUACION DEL METODO DE EXTRACCION DEL ACIDO DEL ACIDO CARMÍNICO.	26
3.2 EXTRACCION Y PURIFICACION DEL ACIDO CARMÍNICO DE LA COCHINILLA	
A. Desengrasado.	28
B. Despectoquinizado	29
C. Extracción acuosa	31
D. Precipitación del carmin de calcio.	34
E. Obtención del ácido carmínico	37
F. Purificación del ácido carmínico.	38
CARMINES	
3.3 PREPARACION Y CARACTERIZACION DE LOS CARMINES A PARTIR DEL ACIDO CARMÍNICO	
3.3.1 Relación de materiales y equipos.	40
3.3.2 Obtención de los carmines de Ca, Sr y Ba.	41
3.3.3 Obtención del carmin de magnesio.	43
3.3.4 Purificación de carmines.	44
3.3.5 Caracterización de carmines	
A. Carmines en solución	
1. Ensayo a pH para formación del complejo.	45
2. Determinación del máximo de absorción.	45

3. Composición de los complejos.....	50
carmin de bario.....	54
- carmin de magnesio.....	56
- carmin de calcio.....	57
-carmin de estroncio	58
4. Determinación del coeficiente de absortividad	
-carmindebario.....	59
- carmin de magnesio.....	61
-carmindecalcio.....	63
B. Carmines Sólidos	
1. máximo de absorción.....	64
2. contenido de ácido carmínico.....	66
contenido de proteínas.....	67
4. contenido de humedad.....	71
contenido de metal.....	72
6. espectro infrarrojo.....	76
3.3.6 Constante de formación del complejo de	
Carmin de bario	
A. Determinación de las constantes de disociación	
del ácido carmínico.....	78
B. Determinación de la constante de formación	
del complejo.....	93
3.3.7 Determinación de la temperatura de descomposición	
de los carmines de Ba, Ca, Si y Mg.	111
3.3.8 Determinación del carácter complejo de carmines ..	114
CAPITULO IV : DISCUSIONES Y CONCLUSIONES	116
CAPITULO V : ANEXOS	
ANEXO 1.....	pág 122
ANEXO 2.....	pág 123
ANEXO 3	
-pH de precipitación del carmin de calcio	124
-Concentración de H _{carmin} de precipitación del carmin-Ca...	124
ANEXO 4	
-Fórmulas usadas en el proceso de obtención del	
H _{carmin}	126

ANEXO 5 y 6	
Resultados en la obtención del Hcarm.....	129
ANEXO7	
¿ PUREZA DEL HCARM(Ac.Carmínico).....	132
ANEXO 8	
Determinación del coeficiente de absorptividad del	
Acido carmínico(Hcarm).....	134
ANEXO 9	
ESPECTRO UV-VISIBLE DEL HCARM VS CARM-Ba.....	135
ANEXO 10.1	
ESPECTRO UV-VISIBLE CARMINES.....	151
ANEXO 10.2	
GRAFICOS COMPOSICION DE COMPLEJOS.....	171
ANEXO 10.3	
GRAFICO COEFICIENTE DE ABSORTIVIDAD DE CARMINES.....	182
ANEXO 10.4	
ESPECTRO UV-VISIBLE CARMINES A pH<2.....	185
ANEXO 10.5	
ESPECTRO IR DEL HCARM Y CARMINES.....	192
ANEXO 11	
VARIACION DEL MAX.ABORCION DE LOS CARMINES CON EL METAL.....	200
APENDICE 1	
ESPECTROS DE ABSORCION VISIBLE CARMIN Ba-Ca Vs	
CONCENTRACION DEL ION Ba-Ca.....	202
APENDICE 2	
TABLA ¿ DE C,H,N,AGUA,METAL, ¿HCARM,CARMINES.....	222
APENDICE 3	
TABLAS DESARROLLADAS PARA LA OBTENCION DE k1 Y k2	
SEGUN PAGES. 99-101.....	223
APENDICE 4	
RELACION DE MATERIALES Y EQUIPOS Y USADOS.....	231
APENDICE 5	
DISPOSITIVO PARA LA DETERMINACION DE LA CTE. DE FORMACION	
DEL CARMIN DE BARIO.....	234
BIBLIOGRAFIA.....	236

RESUMEN

ACIDO CARMINICO

Para extraer el ácido carminico se desengrasó y desproteinizó la cochinilla. luego se realizó la extracción acuosa ,y la posterior precipitación del carmin de calcio.

Finalmente se disuelve dicho carmin en metanol/ac.sulfúrico.

CARMINES

Partiendo del ácido carminico se sintetizan los correspondientes carmines de calcio,estroncio y bario (en medio acuoso);el carmin de magnesio en medio metanólico. los cuales seran caracterizados por determinación de algunas propiedades en dos formas:

a)Carmines en solución

b)Carmines sólidos

En solución se observa su formación por el cambio de coloración de la solución del ácido carminico.

En forma sólida los carmines son de color violeta-negro.a diferencia del ácido carminico que es de color rojo.

En base a ésta clasificación se caracterizaron los carmines.

Finalmente se determinó la constante de formación del carmin de bario.

obtener las condiciones óptimas de trabajo.concentraciones adecuadas de los reactivos que permitan resultados positivos al evaluar las variables en juego

INTRODUCCION

El presente trabajo de tesis titulada "Obtención y caracterización de los carmines de los metales alcalinos térreos" se elaboró en un principio para obtener el ácido carmínico, para su posterior uso.

Obtenido el ácido carmínico sintetizamos los correspondientes carmines de calcio, bario y estroncio en medio acuoso; y el de magnesio en medio metanólico.

Luego caracterizaremos dichos carmines (grupo 2) para lo cual se deben ensayar las condiciones de trabajo: Concentraciones adecuadas de trabajo, así como también el pH.

Entre las propiedades a caracterizar se tendrá en cuenta:

-Espectros de absorción UV-VISIBLE, coeficiente de absorptividad, contenido de colorante, contenido de proteínas, humedad, composición de los complejos, constante de formación del carmín de bario, etc

Para la determinación de la constante de formación del carmín de bario se debe hallar primero las constantes de disociación del ácido carmínico, y luego realizar los ensayos para

CAPITULO I

INTRODUCCION

1.1 GENERALIDADES

El ácido carmínico¹ (7-ε-D Glucopiranosilo-3,5,6,8,tetrahidroxi-1-metil-9,10-dioxo-9,10 dihidro-antracen-2 ácido carboxílico)¹⁶ es el principal colorante que se encuentra en los insectos hembras sin alas, conocidos con el nombre científico de *Coccus Cacti* y con el nombre vulgar de cochinilla (la cochinilla tiene aproximadamente 10% de ácido carmínico Nopal: *Opuntia Vulgaris* México; en el Perú 15-20% Tuna: *Opuntia Ficus indica*)

Los insectos hembras habitan sobre las tunas (*Nopalea Coccinelifera*), las cuales se recolectan poco antes de la época de ovulación en las plantaciones de nopales (2-3 veces al año), siendo muertas por el uso de vapor de agua o por calor seco. Una plantación de nopal de 1 Há produce aproximadamente 300 Kg de cochinilla, se estima que 140,000 insectos pesan aproximadamente 1 Kg (México).

La cochinilla de la primera cosecha es la más rica (granafina) en ácido carmínico que la segunda cosecha (granilla). La primera cosecha provee la cochinilla negra-parda negruzca, que se diferencia de la cochinilla soleada-seca (de color gris azul conocida como grano renegrada) y la cochinilla plateada gris con recubrimiento blanquecino (de menor calidad) conocida como grana jaspeada, la cual por calentamiento produce una cera (coccerina).

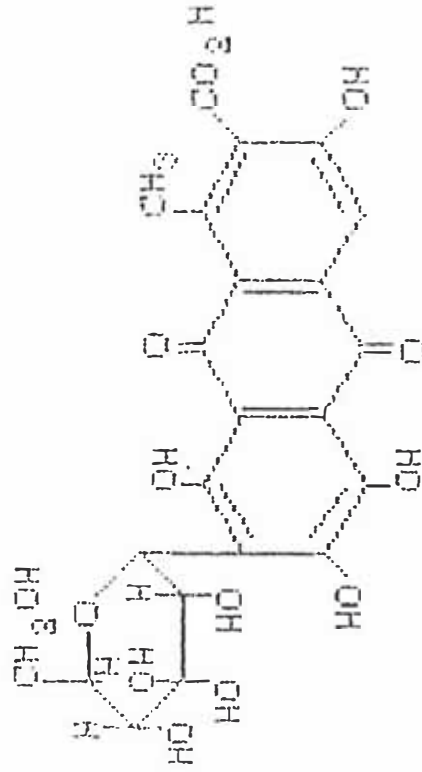
El colorante de la cochinilla está formado por una sal alcalina del ácido carmínico.

El ácido carmínico tiene la fórmula global $C_{22}H_{20}O_{13}$

P.M. 492.38, El grupo $C_6H_7O(OH)_4$ es un glicósido.

Para determinar la constitución del ácido carmínico, los experimentos se basaron en las reacciones del ácido carmínico^{2,3}. Su estructura es:

ACIDO CAFMINICO



La posición exacta del grupo carboxilo fue determinado por S.B. Bhatia & K. Venkataraman⁴.

Ali and J. Haynes⁶ obtuvo del ácido carmínico un azúcar de fórmula global $C_6H_{12}O_5$.

El ácido carmínico cristaliza en metanol-agua en forma de agujas rojas, se descompone a partir de 130 °C, y carboniza a 250 °C. Es soluble en agua, etilénglicol y propilénglicol, en álcalis da color rojo carmín hasta violeta. Poco soluble en etanol y éter, insoluble en cloroformo y benzol.

Rotación específica $[\alpha]_{45}^{15} = + 50.6 (H_2O)$.

Presenta en el UV-Visible los siguientes máximos¹⁴

En solución acuosa a 500 nm $\epsilon = 6800 \text{ l/molxcm}$

En HCl 0,02 N a 490-500 nm $\epsilon = 5800 \text{ l/molxcm}$

En NaOH 0,0001 N a 540 nm $\epsilon = 3450 \text{ l/molxcm}$

La reacción del ácido carmínico con sales metálicas forman complejos que son llamados lacas-carmines.

Así por ejemplo:

$KC_{22}H_{19}O_{13}$ color rojo⁷ (fórmula corregida)

$K_2C_{22}H_{19}O_{13}$ color violeta⁷ (fórmula corregida).

$AgC_{22}H_{19}O_{13}$ color naranja.

$\text{NaC}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_{17}$ color escarlata⁷ (fórmula corregida).

$\text{BaC}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_{17}$ (original figura $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{BaO}_{16}$) color negro violeta.

Carmin de calcio⁸ negro.

Carmin de magnesio rosado⁹.

Carmin de estaño escarlata.

Carmin de cromo púrpura.

Carmin de mercurio escarlata.

Carmin de uranilo verde.

Se forman carmines con todas las sales metálicas, del mismo modo reacciona con el amoníaco, y con las aminas (ej. etyl y benzil amina).

APLICACIONES

En la edad media se uso como colorante para los tejidos, así para las lanas se uso como mordiente sales de estaño y alumbre.

Para el algodón se usaba como mordiente nitrato de estaño ácido, mezclado con ácido tartárico, y para darle matiz oscuro se usaban trazas de sales de cobre y hierro. Este fue reemplazado por los azocolorantes.

Actualmente se usa en forma de laca en la industria de los cosméticos como colorante en labiales, así como también para producir pinturas usadas en las artes plásticas.

En la práctica de histología¹⁰ es usado como un derivado con Hierro-Borax-amoníaco-Litio .

En la química analítica se usa en adsorción, oxidimetría compleximetría, como indicador para plomo, en la determinación de boro y zirconio.

En farmacia se usa en forma de tintura de cochinilla, en curtiembre fue usada como colorante mordentado por su resistencia al lavado, y para dar matiz a la lana y la seda.

Se usa también para obtener papel satinado, como insecticida para combatir las hormigas y orugas.

En los licores¹⁵ (para dar color a bebidas alcohólicas).

En la fotografía de color como reactivo para elementos químicos como Al. Pb. B, Sc, Sn, Mo, W. Zr.

1.2 ANTECEDENTES DE LA PROBLEMÁTICA DE LA EXTRACCIÓN Y PURIFICACIÓN DEL ÁCIDO CARMINICO Y CARMINES

En esta sección se pretende hacer una descripción de los diferentes métodos de extracción, purificación y preparación de ácido carminico y de los diferentes carminatos. La razón que motiva a hacer este enfoque es la existencia de poco material bibliográfico disponible en idioma castellano.

1.2.1 EXTRACCIÓN DE ÁCIDO CARMINICO

La literatura reporta muchos estudios sobre la cochinilla (*Dactylopius coccus* costa) y extracción del ácido carminico.

a) Schützenberger^{9, 10}. propuso dos variantes de extracción, uno usando ácido sulfúrico y el otro usando sulfuro de hidrógeno.

i) En el primer caso se trata primeramente la cochinilla con éter para separar grasas, luego se realizan varias extracciones con agua tibia. se filtran las soluciones acuosas, y se añade acetato de plomo ligeramente ácido, el colorante precipita como un sólido de color azul-violeta.

El filtrado concentrado deposita cristales de tirosina, mientras el precipitado consiste de carminato y fosfato de plomo, con una pequeña cantidad de materia nitrogenada. Esta es removida a través de un lavado con agua, y el precipitado purificado es suspendido con agua tibia y tratado con apenas la suficiente cantidad de ácido sulfúrico para descomponer el carminato de plomo, quedando el fosfato intacto. La so-

lución de ácido carmínico obtenida es entonces evaporada a sequedad a temperatura no mayor a 40°C - 50°C. luego el residuo es disuelto en alcohol absoluto, el cual por evaporación y enfriamiento cristaliza el ácido carmínico. Más adelante puede ser purificado por disolución en agua, filtrando, evaporando y recrystalizando el residuo en alcohol absoluto o éter.

ii) En el segundo caso se realiza las extracciones acuosas, luego precipita el colorante en forma de compuesto de plomo, se suspende en agua tibia, se hace pasar sulfuro de hidrógeno separándose el precipitado de sulfuro de plomo de la solución acuosa de ácido carmínico.

Esta solución es concentrada por evaporación a baja temperatura, y redisuelto en alcohol: al añadir éter al extracto alcohólico precipitan ciertas impurezas, luego el líquido es parcialmente evaporado, y por enfriamiento se obtiene el ácido carmínico en forma de cristales.

b) De manera semejante se propuso el Método de H. Hlasiwetz y A. Grabowski, en la que una solución acuosa de cochinita se trata con acetato de plomo dando un precipitado violeta, el cual se lava cuidadosamente con agua (eliminación de la tirosina), y el precipitado aún húmedo se disuelve con ácido sulfúrico diluido, el precipitado de sulfato de plomo, se filtra y a la solución color rojo oscuro, se le hace pasar H_2S para precipitar PbS . A la solución obtenida después del filtrado se añade pequeñas cantidades de ácido

sulfúrico para eliminar el exceso de H_2S . luego se calienta. La solución así tratada, reacciona con una solución de carbonato de bario en exceso (hasta cambio de color. esto ocurre después del cese de burbujeo). luego se le añade un exceso de carbonato de bario, hasta precipitar el azúcar de bario. se filtra y al filtrado se añade nuevamente acetato de plomo, precipitando el colorante como compuesto de plomo. filtrar y el precipitado de plomo mezclarlo con agua y añadir HCl muy diluido hasta disolución casi completa del colorante de plomo (solución color rojo escarlata). se filtra. y a la solución se hace pasar H_2S para separar el poco plomo remanente que se separa por filtración. el filtrado se evapora con calor suave.

El extracto así obtenido. se diluye en agua fría y se separa algunos pequeños restos tipo conos resinosos. se filtra y el filtrado se seca bajo vacío sobre H_2SO_4 . obteniéndose el colorante de color rojo púrpura.

c) El Método de Shuuk y Marchlewski¹². consiste en moler 25g de cochinilla desengrasada. luego someter a tres extracciones acuosas con 500 mL la primera y 250 mL la segunda y la tercera: durante 15 minutos cada extracción. Todos los extractos se juntan. y concentran a 100 ml. añadiéndose 6 g de acetato de plomo: se deja reposar 21 horas y luego se filtra. Se añade al sólido con agitación constante 31 ml de ácido sulfúrico-metanol (1:30), dejar reposar 24 horas y luego se filtra.

Se evapora al vacío para eliminar el metanol, se deja precipitar el colorante.

d) Método Montes del ácido clorhídrico¹²

Se realizan tres extracciones acuosas de 250 ml cada una a 25 g de cochinilla molida y desengrasada, juntar las soluciones y concentrar dicha solución hasta 100 mL, enfriar, añadir 4 g de acetato de plomo, reposar 24 horas y se centrifuga lavando el residuo tres veces, con agua.

Se añade entonces con agitación constante 29 mL de una mezcla de ácido clorhídrico-metanol (1:6). Se deja en reposo y luego se centrifugó.

La solución metanólica obtenida se concentra en baño maría a pequeño volumen, se deja a evaporación al ambiente 3 días observándose la formación de unos granulitos de color rojo oscuro, se separa y luego tratados con pequeños volúmenes de metanol frío, 2 veces.

Al residuo insoluble en metanol en frío se añade nuevamente metanol y se calienta hasta dilución completa, se deja enfriar lentamente, dando precipitado cristalino color rojo escarlata.

e) Método de Otto Dimroth¹

Usando ácido sulfúrico sin sales metálicas

Se trata 1 kg de cochinilla con 10 l de agua caliente realizando 3 extracciones, luego se enfría y las soluciones se decantan y filtran.

Se separa el primer extracto y se juntan el segundo y tercer extracto concentrando dicha solución hasta 600 mL, luego se filtra al vacío. Enfriar las soluciones cuidadosamente con hielo y añadir a ambas soluciones gota a gota y lentamente 400 mL de ácido sulfúrico concentrado con agitación enérgica, de tal forma que la temperatura no exceda a 30°C.

Después de 2 - 3 días, precipita el colorante. La solución contiene una masa pastosa de ácido carmínico cristalizado, filtrar al vacío.

La torta de precipitado, se cubre con alcohol absoluto y se hierve durante algún tiempo. El ácido carmínico se disuelve, y luego precipita rápidamente manteniendo en su estructura alcohol de cristalización. Se deja enfriar, se filtra al vacío, y se lava con alcohol y éter: se seca en un desecador.

Rendimiento - 50 %. Además queda una gran cantidad de ácido carmínico no cristalizado en forma de un oscuro aceite.

ii) Usando sal de plomo

Se obtiene el carmin de plomo según Schunk y Marchlewski, luego se mezclan 3 Kg de carmin de plomo con 20 L de metanol helado, y según el contenido de plomo se le añade la cantidad exacta de ácido sulfúrico concentrado, con agitación durante 24 horas. después de asentamiento, filtrar, y el filtrado se concentra al vacío hasta 2 l. El ácido carmínico cristaliza durante la destilación en

hermosas agujas;enfriar y filtrar al vacío, lavar con éter.
Rendimiento 300 g.

Los precipitados de sulfato de plomo contiene una gran cantidad de ácido carmínico, los cuales se tratan con metanol caliente, filtrando y evaporando la solución se obtiene el ácido carmínico.

De acuerdo al análisis de los diferentes métodos de extracción, debemos considerar aspectos importantes relacionados con la toxicidad de los reactivos empleados en el proceso de extracción,debido a que las normas internacionales definen los parámetros de calidad del ácido carmínico y sus derivados. Por ejemplo métodos que utilizan sales de plomo no son recomendables para su producción industrial para uso en alimentos.

f) Método de J. STANEK¹ :

Se pesa 80 g de cochinilla (con un contenido de ácido carmínico 8.1 g). se le realizan varias extracciones acuosas hasta un volumen de 1.5 L.

Se acidifica la solución con 15 mL de ácido sulfúrico.

En una columna de 1m de longitud, con un diámetro de 25 mm, se

introduce la polyamida pulverizada (400 mL) con granos de 0.12

a 0.18 mm. la longitud del relleno fué de 0.8 m y lavado antes de su uso con: 2 L de solución acuosa de amoniaco al 0.3%. 2 litros de agua, y 2 L agua-ácido acético (flujo 300 mL/s).

El extracto acuoso de cochinilla se pasa a través de la columna

también con un flujo de 300 mL/s.

Después de aplicar los extractos se lavó la columna con 1.5 L

al 2% de ácido acético acuoso (300mL/s).

Se usa el eluato ácido para la regeneración de la columna. Después de lavado con 0.5 L de agua el ácido carmínico es desorbido usando 0.5 L de una solución acuosa de amoníaco. De la zona violeta oscuro se obtuvo 200 mL, el cual se acidifica con 8 mL de ácido sulfúrico. y se pasa a través de una columna de 400 mL Styryl/Divinylbenzol/Copolymero (con igual dimensiones de la primera columna) con granos de 0.18 a 0.3 mm. con una precolumna de 40 mL llenada con igual material

La columna se lavó antes de su uso con 2 L de etanol y con 2 L de agua.

Después de pasar la solución a través de la columna con un flujo de 50 mL/s . se lavó la columna con 100 mL de agua.

El ácido carmínico se lava con etanol al 70% en agua, obteniéndose 100 mL de una solución roja oscura. la cual es evaporada obteniéndose 7.8 g de ácido carmínico con 97-99.5% de pureza. el cual fue recristalizado en metanol o etanol acuoso de la forma usual.

La columna se regenera por lavado con 250 mL de agua. la precolumna es lavada con una solución al 3% de hidróxido de sodio para la regeneración.

Conclusión:

Después de analizar los métodos descritos para el proceso de extracción del Ac. carmínico. se decidió seguir el método de Schunk y Marchlewski modificado con los parámetros según ensayos previos.

1.2.2 PURIFICACION DEL ACIDO CARMINICO

1. Acido Carminico sin sales inorgánicas

Disolver el ácido carminico en alcohol, añadir éter hasta precipitar ciertas impurezas, luego se evapora parcialmente, y se enfria¹⁰.

Disolver el ácido carminico con alcohol, luego de evaporar y enfriar, se obtiene el colorante. Se vuelve a disolver con agua, evaporar y filtrar, el precipitado. Recristalizar el residuo con alcohol absoluto o éter⁹.

El ácido impuro se disuelve en 5 veces su peso en agua, diluir la solución en 4 veces su volumen en ácido acético, filtrar, el líquido se deja en un desecador sobre ácido sulfúrico con lo cual el ácido carminico se deposita poco a poco en cristales¹⁰.

Lavar el ácido carminico con éter, filtrar y secar el ácido carminico. 5 g de este ácido carminico se trata con 10 mL de agua caliente, añadir 65 mL de metanol caliente, filtrar en caliente, por enfriamiento precipitan magnificas agujas del ácido carminico.

Rendimiento 4.2 g.

2. Acido carminico con sales inorgánicas

El ácido carminico es lavado con éter (para eliminar trazas de ácido), luego es secado y tratado con metanol en caliente, se filtran las impurezas en caliente, la solución se deja enfriar y se vuelve a filtrar las sales minerales

minutos. decantar la solución y añadirle cola de pescado o albúmina, calentar la solución hasta que el carmín coagule. Después de enfriamiento y asentamiento, el líquido sobrenadante es decantado, el carmín es colectado por un filtro, lavado y secado a baja temperatura.

Carmin chino¹⁰: El extracto acuoso de cochinilla se trata con alumbre con calentamiento, la decocción filtrada con una solución de estaño en ácido nítrico y clorhídrico, reposar el líquido hasta que el carmín se separe.

Carmin de calcio (Black carmin)¹¹: Se someten 25 g de cochinilla molida y sin desengrasar a tres extracciones acuosas de 500 mL, 250 mL, 250 mL durante 15 minutos cada una. Filtrar las soluciones en caliente y juntarlas.

La solución se somete a ebullición con 1.5 g de cloruro de calcio anhidro, observándose la formación de un precipitado gelatinoso de color negro, se dejó reposar la solución 48 horas, con lo cual aumentó el precipitado negro de carmín de calcio y se observa decoloración de la solución. Se filtra por gravedad y el residuo se lava con acetona, luego

se seca a 40°C - 50°C durante 24 horas, obteniéndose un residuo sólido amorfo, duro y de color negro.

OBTENCION DE CARMINES DE POTASIO, CALCIO, ESTRONCIO Y BARIO''

Se disuelve el ácido carmínico en etanol, se le añade hidróxido de potasio alcohólico, precipitando un sólido rojo, que con exceso de hidróxido, da precipitado violeta. El carminato monopotasio es de color rojo y el carminato dipotásico es de color violeta-rojo.

Para obtener el carmín de potasio violeta-rojo, se añade gota a gota acetato de potasio a una solución alcohólica de ácido carmínico en ebullición, hasta obtener el precipitado rojo, se sigue añadiendo gota a gota el acetato de potasio hasta que no aparezca un matiz violeta, se separa el precipitado, se lava con alcohol caliente y se seca a 160°C.

Se lava el carmín de potasio violeta con grandes cantidades de alcohol en caliente, secado al vacío y lavado nuevamente con alcohol frío. Se disuelve el carmín de potasio en agua, y de la solución se precipitan los carmines de calcio, bario, estroncio, con los cloruros respectivos.

1.2.4 PURIFICACION DE CARMINES

Como se sabe existen dos tipos de carmines:

Carmines solubles al agua (metales alcalinos).

Carmines insolubles en agua (otros metales).

Además hay que saber que tipos de impurezas pueden tener los carmines. los cuales dependerán del proceso de obtención de ellos, según la rutina de trabajo en la obtención de carmines, las probables impurezas que generalmente se encuentra con sales inorgánicas y proteínas.

Los carmines insolubles en agua, ante todo se deben lavar con agua para eliminar la tirosina¹¹ y la sal soluble usada como agente precipitante. Luego se puede lavar con alcohol¹¹ o con acetona¹³.

Los carmines solubles en agua se lavan con etanol absoluto.

1.2.5 CARACTERIZACION DE CARMINES

Las pruebas de reconocimiento de los carmines abarcan tres tipos de ensayos:

1. Ensayos de reconocimiento del ácido carmínico
2. Ensayos de reconocimiento del metal.
3. Ensayos de reconocimiento del carmín como unidad. los cuales serán de dos formas: como sólido y en solución.

1. Ensayos de reconocimiento del ácido carmínico.

i) Máximo de absorción en HCl 0.002 N a 490 - 500 nm (Merck Index)¹⁹ en H₂SO₄ 474, 504, 544 nm; en H₂SO₄ - B₂O₃ 466, 498, 581, 624 nm (Elsevier's)³.

ii) Cromatografía en papel: BAW, (MeOH) Rf = 0.369².

n-Propanol/NH₃ (d. 0.88)/agua(6:3:1) Rf=0.17⁶

n-butanol/piridina/agua(3:1:1) Rf=0.12⁶

iii) Cromatografía de Capa Fina¹⁹. formación del complejo en cloroformo con un catión cuaternario de amonio al 1% Biocidan: 0.1g de bromuro de cetildimetil (2-hidroxiciclohexyl) de amonio y 0.8g de bromuro de laurildimetilbencilamonio en 100 mL de agua.

Se toma esta solución sobre sílica gel(Kiesel gel) en 2:1:1 de BuOH: EtOH : H₂O o en 7:3:1 de EtOAc :piridina : H₂O.*

iv) Banda IR (Nujol) en la región de 1710 cm⁻¹ hasta 1500 cm⁻¹ : 1708s.1693s.1677m.1648m.1632m.1606s.1566s. 1509 cm⁻¹ ^{6,16}

2. Ensayos de reconocimiento del metal.

Se debe disolver el carmín con ácido nítrico. diluido, caliente.llevar a cenizas en una mufla.filtrar y enfriar la solución realizar los ensayos característicos del metal usando HCl 2N.

3 Reconocimiento del ácido carmínico como unidad

Se debe tener los carmines en solución.

Así por ejemplo según Trilok C. J.¹⁷ los complejos de plomo, cobre y torio tienen un máximo de absorción característico

Se observa que (fig. 2) a pH bajos predomina el ácido carmínico y a pH altos(fig.1), predomina el complejo:

*En la bibliografía no figura el valor de R_f,

TABLA

MEDIO	Máx. Abs. nm	pH	ϵ	COLOR
Agua	500	3.4	6800	ESTABLE
HCl $2 \times 10^{-2} M$	490-500	2.0	5800	ESTABLE
NaOH $10^{-4} M$	540	6.2	3450	INESTABLE
NH_4Cl $10^{-4} M$	540		7800	

FIG. 1

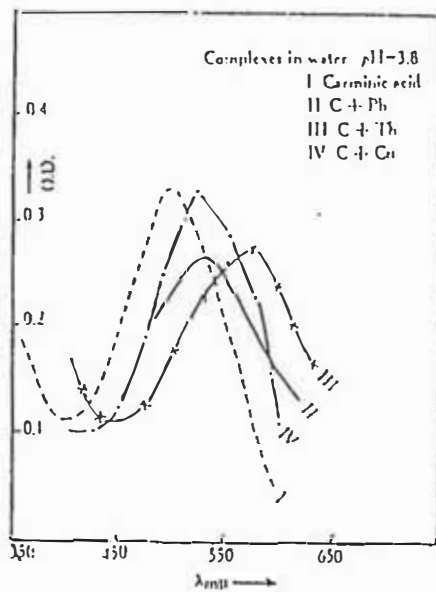
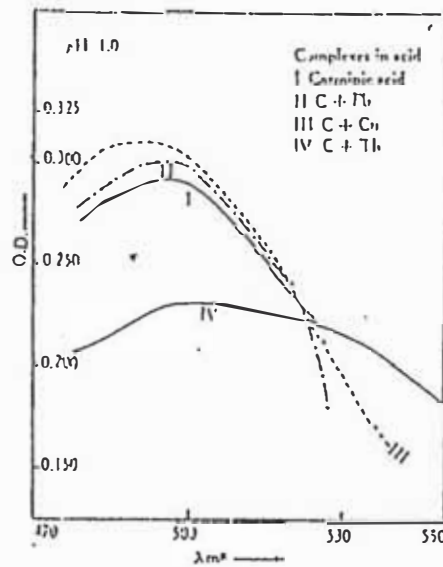


FIG. 2



El máximo de absorción según la figura 1 está entre 530-600nm. Además tiene un valor característico del coeficiente de absortividad molar según pH. (Tabla I)

III. OBJETIVOS

Sobre la base del estudio de la literatura se ha planteado los siguientes objetivos:

1. Preparación de los carmines derivados del ácido carminico , por reacción con iones Ba. Sr. Ca, Mg
2. Caracterización de los carmines de Ba.Mg.Ca.Sr.
3. Determinación de la constante de formación del carmin de bario.para lo cual se determinó en primer lugar las constantes de disociación del ácido carminico.

CAPITULO III

PARTE EXPERIMENTAL

EXTRACCION DEL ACIDO CARMINICO

3.1 EVALUACION DEL METODO DE EXTRACCION DEL ACIDO CARMINICO

En este trabajo hemos utilizado el método propuesto por Schunck y Marchlewski, modificado de acuerdo a nuestros parámetros experimentales.

La materia prima inicial es la cochinilla seca.

La metodología utilizada consiste en:

- 1) Desengrasado de la cochinilla
- 2) Desproteínizado de la cochinilla
- 3) Extracción acuosa del ácido carmínico de la cochinilla de acuerdo con este método.

a) Desengrasado

Para el proceso de **desengrasado se usó** n-hexano técnico el cual arrastraba un sólido color violeta claro. El punto final del desengrasado se determinó como el punto en el que **no se observa dicho** sólido luego de la filtración del **hexano**.

b) Desproteínizado

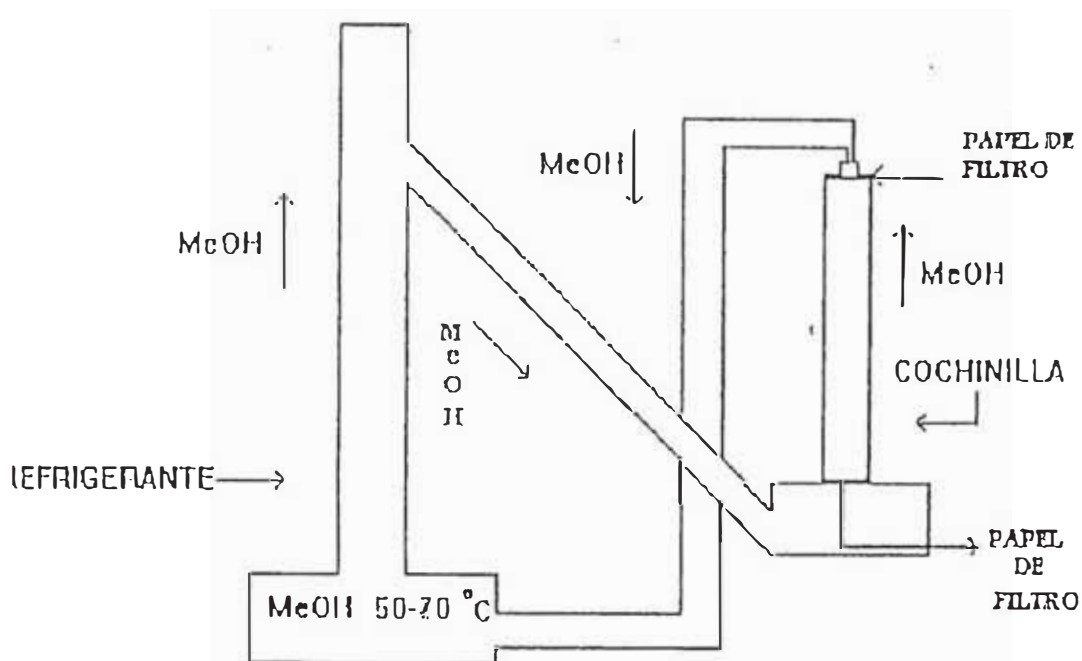
Para realizar el desproteínizado se ensayaron pruebas con solventes que tengan la propiedad de extraer las proteínas y poco colorante. Los solventes elegidos fueron el alcohol metílico y el alcohol etílico, ambos de grado técnico.

Se ensayaron dos procedimientos: método en caliente y método en frío.

La extracción en caliente tiene el inconveniente de degradar la proteína haciendo que la extracción de la proteína sea mínima y difícil de separar del colorante.

La extracción de las proteínas en frío consiste en introducir el solvente en la cámara de extracción donde se encuentra depositada la cochinilla, siendo **evacuado** posteriormente hacia el recipiente de evaporación para su reciclaje (ver Anexo 2 y foto #2)

Esquema del dispositivo del desproteínizado



La extracción de las proteínas con etanol técnico (80%) no es conveniente debido a que extrae considerables cantidades de ácido carminico. Por ese motivo se trabajó con metanol técnico al 95%.

Se realizaron extracciones de 12, 24, 36 horas cada una, observándose un sólido naranja resinoso en el recipiente de calentamiento.

La extracción metanólica a las 36 horas dio mayor cantidad de sustancia proteica.

c) Extracción acuosa

La extracción acuosa del ac. carminico se realizó en caliente luego se realizó la precipitación del carmin de calcio.

A concentraciones de 6 a 7 g de ácido carminico por litro se facilita el lavado y filtrado del carmin de calcio formado.

COMPOSICION DE LA COHINILLA

ACIDO CARMINICO : 10-22%

GRASAS: 10%

ACIDO OLEICO 35 %

ACIDO LINOLEICO 8%

ACIDO MIRISTICO 57%

CERAS: COCCERINA 2%

MATERIA NITROGENADA,Al,K,Na
P,TRAZAS Sn,Fe,Cu : 70%

CLASES DE TUNAS EN EL PERU

- 1.-OPUNTIA FICUS INDICA ssp MAXIMA(MILLER)
- 2.-OPUNTIA FICUS INDICA ssp AMYCLARA(TENORE)
- 3.-OPUNTIA FICUS INDICA ssp STREPTACENTHA(LE MAIRE)
- 4.-OPUNTIA FICUS INDICA ssp MEGACENTHA(SALM-DYCK)

OPUNTIA FICUS INDICA ssp (MILLER)

DESCRIPCION:Planta con tallos semejantes a un tronco a la vejez. Cladiolos subterminales que miden hasta 60 cm, simétricos o asimétricos. Areolas inermes por caída de sus espinas o armadas con espinas que llegan a 15 en número y con 3.5 cm de longitud,con pelos cerdosos o sin ellos. Flores con pétalos amarillos que se tornan a la vejez anaranjados pistilos que representan 7-11 estigmas. Frutos hasta 10 cm. de longitud con cáscaras de color verde anaranjado y morado, y pulpa de color blanco.Semillas hasta 6 cm. de longitud.

3.2 EXTRACCION Y PURIFICACION DEL ACIDO CARMINICO DE LA COCHINILLA

A. DESENGRASADO Ver foto N° 1 (ANEXO 1).

1. Pesar 120 g de cochinilla (sin moler)*, colocarla en un erlenmeyer limpio y seco de 1 L, añadir 300 ml de n-hexano (PETROPERU), luego conectar un sistema para realizar reflujo y calentar con agitación magnética durante 20 minutos (56°C).
- 2.- Dejar enfriar la solución a temperatura ambiente y filtrar al vacío (de tal forma que se recupere el máximo de solvente) usando un kitasato de 500 ml sobre un papel filtro rápido, el líquido filtrado se descarta, la cochinilla queda sobre el papel de filtro
- 3.- Con la ayuda de una espátula trasvasar la cochinilla contenida en el papel de filtro al erlemeyer de 1L y añadir nuevamente 300 mL de n-hexano (desengrase final), luego refluir durante 20 min.
- 4.- Proceder de igual manera al paso 2, pero el hexano se vuelve a introducir en el erlenmeyer de 1 L, adicionándole porciones adicionales de hexano,(que han sido perdidos por la filtración al vacío) hasta que el sólido filtrado tenga muy poca cera de color blanco-violáceo (aparecerá sólido color violeta oscuro)
- 5.- Finalmente secar la cochinilla desengrasada en una estufa a 40°C.

*Procedencia de la cochinilla: CAJAMARCA

6.- RESULTADOS

Usando 120 g de cochinilla se obtuvieron 116.6 g de cochinilla desengrasada y seca

Lo cual representa una pérdida de peso: 2.83%*

B.- DESPROTEINIZADO (metanol técnico 94.8%¹) (116.6 g de cochinilla)

1.- ESQUEMA DE INSTALACION DEL EQUIPO PARA DESPROTEINIZAR (foto Nº 2 , ANEXO 2)

2. Colocar un círculo de papel filtro "rápido" en la parte inferior de la cámara de extracción y luego se introduce la cochinilla desengrasada, colocando en la parte superior otro círculo de papel filtro "rápido".

*Pérdida de solvente por filtración al vacío: 15-20%

¹ Se determinó su pureza usando un picnómetro.

- 3.- Cerrar el circuito de recirculación del solvente (metanol) e introducir 275 ml de metanol a la cámara de extracción por la entrada de la cabeza de destilación (cerrar la conexión de vacío) hasta casi el tope de la cochinilla).
- 4.- En el balón de 3 bocas introducir 350-500 ml de metanol
- 5.- Calentar el balón durante 20 horas (al cabo de 8-10 horas de haberse iniciado la destilación usar hielo como refrigerante, si fuera necesario).
- 6.- Luego trasvasar el metanol con sólido a un erlenmeyer de 500 ml.
- 7.- Introducir nuevamente 500 ml de metanol al balón de 3 bocas y calentar nuevamente 18-19 horas. Dejar enfriar.
- 8.- Transferir la solución con sólido del balón de 3 bocas así como también el metanol de la cámara de extracción a un erlenmeyer de 1 L. Secar la cochinilla al vacío a 35°C para eliminar el metanol y luego guardarla para la posterior extracción acuosa.
- 9.- Filtrar las soluciones del erlenmeyer de 1 L y de 0.5 L (decantando, para facilitar la filtración) y el sólido de color rojo secarlo al vacío en la estufa a 40-50°C (eliminación de trazas de metanol).
- 10.- La solución metanólica se destila a mitad de volumen y luego al vacío hasta 125 ml (60°-70°C), añadir 250 ml de agua y calentar a ebullición lenta, enfriar y filtrar a presión reducida (separación de proteínas coloreadas : color naranja).
Luego eliminar el metanol por destilación al

vacío, calentar nuevamente la solución y volver a filtrar. Guardar la solución acuosa.

- 11.- Al sólido rojo seco se le añade 250 ml de agua y se hierve a ebullición 15 min., se enfría la solución y se filtra al vacío, quedando un residuo de color naranja.
- 12.- Juntar las soluciones acuosas, determinar el % de ácido carmínico.

13.- RESULTADOS

Usando 116,6 g de cochinillase obtuvieron 85.71 g de cochinilla desengrasada y desproteïnizada.

Pérdida de peso: 30.89 g (26.5%)

EXTRACCION DEL ACIDO CARMINICO DE LA COCHINILLA

- 1.- Se pesaron 84.5 g de cochinilla desengrasada y desproteïnizada obtenida en la parte E-8, se deposita en un erlenmeyer de 1 L. se le adiciona 600 ml de agua, se calentó en baño maria (90°-100°C) durante 15 - 20 min

2.- Filtrar la solución acuosa usando un colador sobre un vaso de 800 ml. Luego, el líquido en caliente se filtra sobre papel de filtro "rápido" y al vacío. Se calienta nuevamente a ebullición la solución (la ebullición debe ser ligera) hasta la formación de coágulos y luego filtrar al vacío. La solución filtrada (480 mL) posee una coloración violeta oscuro (ácido carmínico impuro). El pH de la solución fue de 3.8 (determinado con un pH-metro portátil). Etiquetarlo como C1.

3.- El pH de la solución acuosa se lleva a aproximadamente pH 6 mediante la adición de amoníaco 2 N.

Observación El pH 6 es el pH óptimo para la precipitación completa del carmín de calcio (ver anexo 3).

4.- La cochinilla filtrada se trata de manera similar a los pasos 1 y 2 anteriores por 3 veces. Las soluciones obtenidas etiquetarlas como: C2, C3, y C4.

5.- Determinación de la concentración (de Ac. carmínico) de las soluciones acuosas C1 a C4 así como también las soluciones acuosas obtenidas en el paso B-10 a B-12.

Las soluciones acuosas obtenidas en los pasos B-10 a B-12 y C-4 se tratan de la siguiente manera:

a.- Tomar 0.2 ml de cada solución etiquetada, pasarlo a erlenmeyers de 25 ml, adicionar a cada frasco 3 ml de HCl 2N, 15-30 ml de agua, luego calentar a casi ebullición durante 2-3 min.

b.- Filtrar cada solución sobre fiolas de 100 ml, añadir agua caliente sobre el filtro luego enrasarlos con agua destilada. Tomar las

respectivas lecturas de absorbancia a la longitud de onda de 494 nm (Spectronic 21D) de cada una de las seis soluciones. Mediante los datos obtenidos calcular las concentraciones de cada solución C1 a C4 (coeficiente de absortividad molar igual a 13.9 g/L). (Ver anexo 4).

NOTA.- Para facilidad de escritura, la fórmula del ácido carmínico $C_{22}H_{20}O_{13}$ lo denotaremos por HCarm.

TABLA N° 1
EXTRACCION ACUOSA DEL ACIDO CARMINICO DE LA COCHINILLA

EXT	V_r	pH _i	C	$VCaCl_2$
1°	480	6.02	14.88	19.00
2°	650	6.14	6.75	11.70
3°	600	6.01	3.37	5.30
4°	700	6.20	1.746	3.60

DONDE:

- v : volumen final (mL) H₂O
- C : concentración g/L de ác. carmínico en la solución acuosa
- $VCaCl_2$: volumen de solución de $CaCl_2$ mL

D.- PRECIPITACION DEL CARMIN DE CALCIO (purificación 1^{ra} parte).

D1 Si las concentraciones (C1 a C4) son mayores a 6 g/L llevarlas a esta concentración con dilución, y si las concentraciones son menores que 6 g/L llevarlas a 6 g/L por concentración a baño de vapor. Finalmente verificar las nuevas concentraciones obtenidas. (ver anexo 4).

D2 Conocida las concentraciones del ácido carmínico de cada solución y tomando en cuenta la siguiente reacción:



añadir CaCl_2 5 veces en **exceso**, agitar y dejar reposar durante 15 a 48 horas. se observa la formación de un precipitado de color negro de Carm_2Ca .

suponiendo igual composición al carmin de bario

D3 Filtrar el carmin de calcio en solución (C1) sobre un balde cubierto en su boca con tocuyo y dejar filtrar 10 horas al ambiente, luego realizar lavado con 200 ml de agua con agitación y con etanol al 80-85% y filtrar al vacío. el precipitado negro de carmín de calcio llevarlo a una luna de reloj y secarlo a 100°C.

Las otras soluciones de carmín de calcio (C2 a C4) tratarlas similarmente como la anterior.

NOTA.- Denotamos por $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_{13} = \text{HCarm}$ al ácido carmínico.

Rendimiento:

Usando 85.71 g de cochinilla dio 16.9 g de carmín de calcio (19.7%)

$$\text{Rendimiento} = \frac{16.9}{85.71} \times 100 = 19.7\%$$

Porcentaje de pureza del carmín de calcio:

Tomar 0.01 g de carmín de calcio en un erlenmeyer de 50 mL, añadir 3 mL de HCl 2 N, calentar a ligera ebullición, añadir unos 20 mL de agua filtrar sobre una fiola de 100 mL y enrasar. Leer la absorbancia a 494 nm.

absorbancia = 0.62 (fuera del rango lineal)²²

8 ml de esta solución se tratan similarmente y se llevan a 25 mL; absorbancia = 0.1946

$$\text{Porcentaje de ácido carmínico} = \frac{0.1946 \times 25 \times 0.1 \times 100}{13.9 \times 8 \times 0.01}$$

- 43.75%

Donde:

13.9²² = coeficiente de absorptividad molar para la determinación del carmín de calcio cm x g/L

25/8 = factor de dilución.

0.1 - Volumen de la fiola de 100 mL

0.1 = Volumen de la fiola de 100 mL

0.01 = Peso del carmín de calcio en g.

Se hizo una segunda lectura usando 0.01g de Carmín de Calcio dando de absorbancia 0.73, luego se hizo la dilución 8 - 25 dando absorbancia 0.24.

Luego:

$$\begin{aligned} \% \text{ de Ac. Carmínico} &= \frac{0.24 \times 25 \times 0.1 \times 100}{13.9 \times 8 \times 0.01} \\ &= 53.95\% \end{aligned}$$

El porcentaje de ácido carmínico en el carmín de calcio es:

$$\frac{43.75\% + 53.95\%}{2} = 49\%$$

E.- PREPARACION DEL ACIDO CARMINICO A PARTIR DEL CARMIN DE CALCIO

1. En un erlemeyer de 50 ml (con magneto) conteniendo 30 ml de metanol-ac. sulfúrico(1:100) se van añadiendo poco apoco carmín de calcio, hasta pH constante según tabla E1

TABLA E1

Peso de Carmin de calcio	Peso total de Carmin de calcio	pH	Tiempo de agitación	Observaciones
0.00 g	0.00 g	0.05	0 min	-
1.00 g	1.00 g	0.30	15 min	pptdo. blanco.
1.10 g	2.10 g	1.10	15 min	pptdo. blanco y dificultad para agitar
0.10	2.20 g	1.60	10 min	pptado. con solución rojo cereza
0.10 g	2.30 g	1.95	15 min	pptado. con solución rojo cereza.

filtrar por gravedad: Solución ácido carminico

Sólido: Ac. carminico mas sulfato

2. Dejar evaporar la solución al ambiente.

Después de 2 - 3 días de dejar evaporar cada solución al ambiente se observa precipitación del ácido carminico

3. Succionar el líquido de la solución usando una jeringa hipodérmica.. Guardar el líquido.

4. Lavar el ácido carminico con pequeñas porciones de metanol helado antes y durante la filtración al vacío.

5. Secar el ácido carminico en una estufa a 30 - 35°C. con vacío (-0.8 Kp/cm²) durante 2 - 4 horas.

7.Resultados reconocimiento y pureza del Hcarm (Ver anexo N°7)

Usando 2.23 g de carmin de calcio. y 30 ml. de solución metanol - ácido sulfúrico (100 : 1) en un vaso de 50 ml, se obtuvo 0.9340 g de ácido carminico con sulfato de calcio (55% de ác. carminico)

De la solución filtrada por gravedad y luego de reposo de 2 a 3 días dio 0.2832 g de ác. carminico al 93%

Rendimiento de ácido carminico al 93% es 12.70 %

Rendimiento de ácido carminico al 55% es de 40.68 % (basados sobre el peso de carmin de calcio)

El acido carminico al 55% se disuelve en metanol caliente y se filtra. para obtener el acido carminico más puro.

PURIFICACION DEL ACIDO CARMINICO.

1. Purificación del ácido carminico con impureza de sulfato de calcio.

Procedimiento:

1. Agregar 0.8954 g de ácido carminico(25.76% pureza) en un vaso de 100 mL anadir 50 mL de metanol técnico, calentar a ebullición y filtrar en caliente.

2. Dejar evaporar la solución . observándose en las paredes del vaso un sólido de color rojo que corresponde al ácido carmínico.
 3. Añadir 5 ml de éter y con ayuda de una espátula de metal llevar al fondo del vaso el sólido adherido a las paredes. secar al vacío a 30°C (- 0.8 Kp/cm²).
 4. Resultados (ver anexo 8).
Peso del ácido carmínico obtenido 0.0486 g
Rendimiento 5.42%
2. Purificación del ácido carmínico con bajo contenido de sulfato de calcio.(Por recristalización en metanol)*
1. En un tubo de ensayo de 150x16 mm agregar 0.5 g de ácido carmínico(52% pureza) y 1 ml de agua caliente(50 2C) y 6.5 ml de metanol. calentar a ligera ebullición. filtrar en caliente.
 2. Dejar enfriar el filtrado al ambiente
 3. El filtrado es de color rojo oscuro. luego de una hora empieza a cristalizar lentamente el ácido carmínico. dejar reposar 24 - 36 horas.
 4. Decantar la solución del tubo de ensayo y poner a secar la muestra de ácido carmínico (contenida en el tubo de ensayo) al vacío durante 6 - 10 horas a 30 - 40°C (vacío -0.8 Kp/cm²).
 5. Resultados

Usando de partida 0.5 g de ácido carmínico se obtuvieron 0,3576 g de ácido carmínico. (75% de pureza)**

$$\text{Rendimiento} = \frac{0.3576 \times 100}{0.5} = 71,52 \%$$

*obtenidos en ensayos previos

**Determinación del contenido de Ac.Carmínico ver pág.34

3.3 PREPARACION Y CARACTERIZACION DE LOS CARMINES A PARTIR DEL ACIDO CARMINICO

3.3.1 Relación de Equipos y reactivos

- 1 agitador magnético. con magneto de 5-6 cm.
- 1 Spectronic 21-d M&R
- 1 Spectronic Perkin Elmer Lambda 11 UV

Reactivos

- 3 g de ácido carmínico. 1,5 g de acetato de Bario. de calcio. de magnesio anhidro. 1.5g de nitrato de estroncio . 5g de carbonato de magnesio. 2 l de metanol técnico. amoniaco 2N.

3.3.2 PROCEDIMIENTO GENERAL PARA PREPARAR EL CARMIN DE CALCIO, ESTRONCIO Y BARIO.

Pesar 0,5 de ácido carmínico (90% pureza)* depositarlo en un vaso de 250 ml, añadir 100ml de agua. Calentar ligeramente hasta ebullición y filtrar rápidamente en caliente. Al sólido añadir 25 a 50 ml de agua caliente hasta disolución, filtrar y dejar enfriar, juntarlas soluciones. El pH de la solución es 2.4

Llevar la solución de ácido carmínico a pH=7 usando amoniaco 2N (ocurre cambio de coloración de la solución de roja a violeta oscuro). Se controla el pH. Pesar 1.2964 g de acetato de bario anhidro, 1.0745 g de nitrato de estroncio anhidro 0.8022 g de acetato de calcio anhidro, según el carmín que se desee preparar.

Disolver cada sal en 5-10 ml de agua, añadir a la solución de ácido carmínico acuoso y dejar reposar 24h. Filtrar la solución de los carmines con tocuyo. Lavar el sólido con 100 ml de agua con agitación constante durante 15-20 minutos, filtrar sobre el tocuyo cada solución y volver a lavar el carmin con 220 ml de etanol con agitación constante (se usó un agitador magnético durante 5-10 minutos) con la cual se logró la separación de proteínas remanentes. Filtrar sobre tocuyo la solución etanólica, y secar el carmín obtenido a 100°C durante 24h.

Luego de secar los productos en estufa se pesaron dando los resultados de la tabla 3.1.1

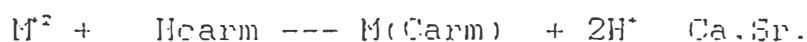
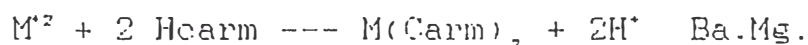
*Humedad y metanol 8%

Tabla 3.1.1

Peso Hcarm	Vol Agua	Peso de la sal	Peso del Carminato obtenido	Metal
0,5 g	125 mL	1,2964 g (Acetato de bario)	0,4301 g	bario
0,5 g	125 mL	1,0745 g (estroncio)	0,4120 g	estroncio
0,5 g	125 mL	0,8022 g (calcio)	0,4050 g	calcio
0,5 g	250 mL (metanol)	1,842 g (Carbonato de Magnesio)	0,3000 g	magnesio

2. RENDIMIENTO

Basado en la ecuación:



Rendimiento: $\frac{\text{Peso obtenido}}{\text{Peso teórico}} \times 100$

Se usa la fórmula :
$$\frac{K \times PM_{\text{HCARM}} \times \text{PESO}_{\text{CARMIN}} \times 100}{PM_{\text{CARMIN}} \times \text{PESO}_{\text{HCARM INICIAL}}}$$

K=2 Ba.Mg: K=1 Ca.Sr.

se obtiene como promedio:

Peso molecular de Hcarm = 492.38

Peso molecular del carmin de Bario = 1120.1

Rendimiento: $\frac{2 \times 492,38 \times 0,4301 \times 100}{0,5 \times 1120,1} = 75,62\%$

Carmin de Estroncio

Peso molecular del Carm.Sr=578

$$\text{Rendimiento: } \frac{1 \times 492.38 \times 0.4120 \times 100}{0.5 \times 578} = 70.19\%$$

Carmin de Calcio

Peso molecular de Carm.Ca=530.46

$$\text{Rendimiento: } \frac{1 \times 492.38 \times 0.4050 \times 100}{0.5 \times 530.46} = 75.18\%$$

3.3.3 OBTENCION DEL CARMIN DE MAGNESIO

El carmin de magnesio es un caso especial pues segun ensayos preliminares realizados, el carmin de magnesio es soluble al agua: y además para precipitarlo en medio metanólico, necesita un pH casi básico (pH=6-8). El procedimiento experimental consiste:

Disolver 0.5 g de ácido carmínico (90%) en 150 ml de metanol y calentar durante 2 minutos hasta ebullición. inmediatamente añadir 50 ml de metanol. con agitación constante y filtrar. Se vierte la solución en un balón de tres bocas. el pH fue 3.4. Colocar el sistema en reflujo con agitación constante. Añadir luego 0,042 g de carbonato de magnesio, poco a poco y con agitación constante. Dejar en reflujo durante 30 min. Se va añadiendo poco a poco $Mg_2(CO_3)$ siguiendo el procedimiento anterior:

Peso de carbonato de magnesio	tiempo(h) de agitación	pH
0,5 g	2	4,9
0,2 g	1	5,4
0,3 g	1	5,8
0,5 g	2	5,9

Para medir el pH se filtra cada solución.

Luego de enfriar la solución se filtra obteniéndose un sólido color violeta (carmin de magnesio) (0,3 g).

El sólido obtenido (0,3 g) es poco soluble en metanol, pero es soluble en agua con coloración violeta oscura. el sólido al disolverlo con HCl 2N produce una solución de color naranja oscura.

RESULTADOS EN LA OBTENCION DEL Carmin de Magnesio

Peso molecular del Carm.Mg=1007.012

$$\text{Rendimiento: } \frac{2 \times 492.38 \times 0.3 \times 100}{0.5 \times 1007.072} = 58.67\%$$

3.3.4 PURIFICACION DE CARMINES

Los carmines de Ba.Ca.Sr se lavan varias veces con agua(eliminación del anión precipitante y resto de proteínas) y luego con metanol:se seca los carmines a 140 °C

El carmin de magnesio se lava con metanol helado y etanol Q.P.

3.3.5 CARACTERIZACION DE LOS CARMINES

A. CARMINES EN SOLUCION

A.1 Valor del pH de formación de los carmines

Los carmines se forman a partir de pH 3.5. y su coloración se observa en soluciones de ac. carm $< 10^{-4}M$

A.2 Determinación del máximo de absorción de los complejos de Ba, Mg, Ca, Sr.

Se preparó solución de HCarm $10^{-3} M$ y soluciones $M^{2+} 0.01M$.

a) Carmin de bario

Procedimiento: En una fiola de 25 ml colocar 10 ml de solución HCarm $8 \times 10^{-3}M$. 0.3 ml de HCl 0.01 N. y 10 ml de $Ba^{2+} 0.01 M$. completar el volumen con agua destilada. Se midió el pH de esta solución cuyo valor fue de 6.6 (Se usó ph-Meter Radelkis)

Se realiza la lectura de absorbancia entre las longitudes de onda de 490 - 560 nm. en una cubeta de 1 cm de trayectoria óptica.

Tabla M1
MAXIMOS DE ABSORCION
Carmin de bario

λ	400	410	420	440	450	460	470	480	490
A	0.071	0.078	0.088	0.097	0.120	0.140	0.146	0.164	0.180
λ	500	520	522	524	526	528	530	540	550
A	0.198	0.236	0.238	0.241	0.238	0.239	0.234	0.226	0.204

λ	560	570	580	590	600
A	0.192	0.140	0.135	0.096	0.060

Máximo de absorción a 524 nm (Gráfico ver anexo 10.1)

Carmin de magnesio

Procedimiento : Se preparó la solución en una fiola de 25 ml. adicionando 10 ml de solución HCarmin. 8×10^{-5} M, 10 ml Mg^{2+} 0.01M y 0.3 ml de HCl 0.01N completándose el volumen final con agua destilada. y se mide el pH cuyo valor fue 6.6 (pH-meter Radelkis)

Tabla M2
carmin de magnesio

λ	400	410	420	440	450	460	470	480	490
A	0.062	0.076	0.082	0.085	0.114	0.125	0.149	0.177	0.190

λ	500	510	520	522	524	528	530	540	550
A	0.214	0.243	0.262	0.269	0.269	0.267	0.258	0.253	0.240

λ	560	570	580	590	600
A	0.230	0.188	0.132	0.088	0.063

Máximo de absorción a 524 nm. (Gráfico ver anexo 10.1)
(lecturas realizadas en un Spectronic 21-d H&R)

Nota. Se usa $Mg(Ac).4H_2O$ para preparar solución Mg^{2+} 0.01 M.

Carmin de calcio

Procedimiento : En un tubo de ensayo se vertió 1 ml de HCarm $1 \times 10^{-3} M$ más 5 ml de solución Ca^{2+} . se esperó unos minutos. hasta observar la precipitación del carmin de calcio negro; filtramos la solución. siendo éste de color violeta. (pH=6.4)

Luego se realiza las respectivas lecturas:

Tabla M3
VALORES DE ABSORCION
Carmin de calcio

λ	490	500	510	520	522	524	526	528	530
A	0.184	0.196	0.211	0.229	0.234	0.234	0.215	0.208	0.200

Máximo de absorción 524 nm. (Gráfico ver anexo 10.1)
(Spectronic 21-d M&R)

Carmin de estroncio

El carmin de estroncio no se forma en solución. con exceso del catión precipita el carmin de estroncio negro.

Espectro de absorción UV-Visible de la solución HCarm y Sr^{+2} ver pág. 48 y 49.

A 10 ml HCarm $8 \times 10^{-4} M$ se le adiciona 0.3 ml HCl 0.01 y luego 10 ml Sr^{2+} 0.01M. Se lee la absorbancia entre 420 - 640 nm (ver tabla M4)

Tabla M4
carmin de Estroncio

λ	420	440	460	480	490	500	510
A	0.148	0.202	0.263	0.293	0.298	0.286	0.256

λ	520	524	528	530	540	560	580
A	0.218	0.203	0.188	0.175	0.127	0.051	0.025

λ	600	620	640
A	0.015	0.008	0.005

Máximo 490 nm. (Gráfico ver pág.49)

*Espectros obtenidos usando espectrofotómetro MR 21D.

A.3 Determinación de la composición de los complejos de carmines de los metales alcalinos térreos

El método que se uso es el método de las variaciones continuas (método de Job)²¹.

Sea L el ligando y Z el catión metálico que reacciona según:



donde n es un numero entero.

trabajó a la longitud de onda de máxima absorción del complejo ZL que en nuestro caso es entre 524 - 530 nm.

deben tener concentraciones iguales $[L]=[Z]=M$ y tomar volúmenes tales que se cumpla la condición de que la suma de las concentraciones de Z más L sea constante.

Así se toman X litros de L y 1-X litros de Z; luego la concentración total de Z más L será:

$$X M + (1-X) M = M \text{ constante}$$

Sean C_1 , C_2 y C_3 las concentraciones en equilibrio de Z , L y ZL_n respectivamente. luego para cualquier dilución:

$$C_1 - M(1 - X) - C_3 \dots\dots\dots (2)$$

$$C_2 - MX - nC_3 \dots\dots\dots (3)$$

$$C_3 = K C_1 [C_2]^n \dots\dots\dots (4)$$

donde K es la constante de equilibrio de la ecuación (1).

La condición de un máximo para ZL es:

$$dC_3/dX = 0 \dots\dots\dots (5)$$

de (2):

$$dC_1 = -M dX - dC_3 \dots\dots\dots (6)$$

de (3):

$$dC_2 = M dX - n dC_3 \dots\dots\dots (7)$$

de (4):

$$dC_3 = K C_2^n [dC_1 + (C_1/C_2) - n dC_2] \dots\dots\dots (8)$$

Reemplazando (6) y (7) en (8) se obtiene:

$$dC_3/dX = (C_1/C_2 (n - 1)) / (1 + K C_2^n + K C_1 n^2 C_2^{n-1})$$

$$dC_3/dx = \frac{K M C_2^n [-1 + n(C_1 / C_2)]}{1 + K C_2^n + K C_1 n^2 C_2^{n-1}}$$

como $dC_3/dX = 0$ ($C_1, C_2, K > 0$) $\implies 1 + K C_2^n + K C_1 n^2 C_2^{n-1} > 0$

Por lo tanto: $K M C_2^n [-1 + n(C_1 / C_2)] = 0$

$$[-1 + n(C_1 / C_2)] = 0$$

Es decir:

$$n = C_2 / C_1 \dots\dots\dots (9)$$

Reemplazando (2) y (3) en (9) se obtiene:

$$n = (M X - n C_3) / (M (1-X) - C_3)$$

de donde despejando n se obtiene:

$$n = X / 1 - X \dots\dots\dots (10)$$

Sean los coeficientes de extinción de Z, L y ZL, e_1 , e_2 y e_3 respectivamente. Una celda de 1 cm. es usada para medir las absorbancias; la absorbancia medida de cualquier dilución de Z y L es:

$$A_{\text{med}} = (e_1 C_1 + e_2 C_2 + e_3 C_3) \dots \dots \dots (11)$$

según la ley de Beer.

Si no hay interacción entre Z y L, es decir, $C_3 = 0$ la absorbancia A_{Z+L} , sería:

$$A_{Z+L} = (e_1 M(1-X) + e_2 MX) \dots \dots \dots (12)$$

La diferencia $A_{\text{med}} - A_{Z+L}$ será máxima si C_3 es máximo y si e_3 es mayor que e_1 .

En nuestro caso e_1 es cero, pero e_2 no lo es, por lo cual se graficará la fracción molar del HCarm inicial versus $A_{\text{med}} - X A_L$ donde A_L es la absorbancia de la disolución pura M molar del ácido carmínico, y aún más para hacer la lectura se harán a tiempos instantáneos, a las 15 horas y a las 72 horas de preparadas las muestras.

Sea:

$$Y = A_{\text{med}} - A_{Z+L}$$

Luego de ec.(11) y ec.(12):

$$Y = e_1 C_1 + e_2 C_2 + e_3 C_3 + (-e_1 M(1-X) - e_2 M X)$$

Agrupando términos:

$$Y = e_1 (C_1 - M(1-X)) + e_2 (C_2 - MX) + e_3 C_3 \dots \dots \dots (13)$$

Hallando la segunda derivada de (13):

$$d^2 Y / dX^2 = d^2 C_3 / dX^2 (e_3 - e_2 - n e_1)$$

C_3 máximo si $d^2 C_3 / dX^2 < 0$

Luego Y es máximo si C_3 es máximo y $e_3 > e_2 + n e_1$, $e_3 > e_2$, dado que $e_1 = 0$

Y es mínimo si C_3 es máximo y $e_3 < e_2$

Se usó soluciones de acetatos, cloruros o nitratos en concentraciones 10^{-4} M de los cationes Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} .

La concentración del ácido carminico (HCarm) fue de 10^{-4} M.

Para preparar las soluciones se usó HCarm 10^{-3} M y M^{2+} 0.01 M usando fioles de 50 ml, con pipetas de 1 y 5 mL ó una bureta de 25 ml.

Carmin de Bario

El procedimiento consiste en mezclar volúmenes equimolares del HCarm y la solución del catión, de tal forma que el volumen total sea 10 ml.

Se lee las absorbancias al inicio (A') (30') y a las 72 h.

Ambas soluciones son 10^{-4} M. $pH_{sol. HCarm} = 3.8$ dando los resultados según Tabla T1. A=absorbancia

Tabla T1

COMPOSICION DEL COMPLEJO DE BARIO

Vol HCarm (nl.)	Vol Ba ²⁺ (nl.)	X	Λ_m'	$\Lambda_m(72h)$	X Λ_{HCarm}	$\frac{\Lambda_m - X\Lambda_{HCarm}}$
1	9	0.1	0.120	0.105	0.0627	0.0423
2	8	0.2	0.219	0.198	0.1254	0.0726
3	7	0.3	0.328	0.318	0.1881	0.1299
4	6	0.4	0.382	0.395	0.2508	0.1442
5	5	0.5	0.463	0.500	0.3135	0.1865
6	4	0.6	0.525	0.604	0.3762	0.2278
7	3	0.7	0.526	0.527	0.4389	0.0881
8	2	0.8	0.569	0.545	0.5016	0.0434
9	1	0.9	0.633	0.595	0.5643	0.0307

Máximo X entre 0.6 - 0.7

luego n=2

Donde:

A_m = absorbancia medida de la solución

X = fracción molar de la solución (HCarm)

$\Lambda_{HCarm} = 0.627$ (absorbancia del HCarm libre)

Λ_m' = absorbancia inicial

NOTA: Los ensayos se repitieron 5 veces, dando valores semejantes

En los otros casos se (Mg, Ca, Sr) se procederá de manera similar.

Carmin de magnesio. Similarmente se trabajó con acetato de Magnesio. Soluciones 10^{-4} M.

Tabla T2
COMPOSICION DEL COMPLEJO DE MAGNESIO

Vol HCarm	Vol Mg ²⁺	X	A _f (24h)	X A _{HCarm}	A _f - X A _{HCarm}
1	9	0.1	0.078	0.0706	0.0074
2	8	0.2	0.189	0.1442	0.0478
3	7	0.3	0.282	0.2118	0.0682
4	6	0.4	0.391	0.2824	0.1086
5	5	0.5	0.497	0.3530	0.1440
6	4	0.6	0.682	0.4236	0.2284
7	3	0.7	0.694	0.4942	0.2000
8	2	0.8	0.726	0.5648	0.1612
9	1	0.9	0.728	0.6354	0.0926

Máximo X: 0.6 - 0.7 ==> n = 2 pH_{H₂O} = 6.8 pH_{HCarm} = 4.6

Carmin de estroncio Como el carmin de estroncio no se forma en solución se usará carmin de sodio, preparado disolviendo 0.2 g de Ac. carmínico en 100 ml metanol y adicionar luego una lenteja de NaOH. dejar reposar. filtrar y lavar el sólido con etanol helado. secar a 80 °C. luego proceder similarmente.

Tabla T3
COMPOSICION DEL CARMIN DE ESTRONCIO

Vol CarmNa	Vol Sr ²⁺	X _{CarmNa}	A _f (24h)	X A _{CarmNa}	A _f - X A _{CarmNa}
1	9	0.1	0.110	0.11	-0.0065
2	8	0.2	0.212	0.23	-0.0213
3	7	0.3	0.312	0.34	-0.0370
4	6	0.4	0.416	0.46	-0.0500
5	5	0.5	0.522	0.58	-0.0605
6	4	0.6	0.677	0.69	-0.0220
7	3	0.7	0.810	0.81	-0.0055
8	2	0.8	0.900	0.93	-0.0320
9	1	0.9	1.002	1.02	-0.0460

Abs. Ac. carm. libre = 1.165

pH_o = 9 con HCl 0.06 N se lleva a pH = 6

mínimo x = 0.5 n = 1

(Gráfico ver anexo 10.2)

Carmin de calcio

Se trabajó igualmente al carmin de bario usando CaCl₂:

pH_{HCarm} = 4; se construye la Tabla T₄

Tabla T4

COMPOSICION DEL COMPLEJO DE CALCIO

Vol HCarm (mL)	Vol Ca ²⁺ (mL)	X	A ₃ (30°)	X A _{HCarm}	A ₃ - X A _{HCarm}	A ₃ (18h)
1	9	0.1	0.091	0.0645	0.0395	0.104
2	8	0.2	0.177	0.1290	0.0370	0.166
3	7	0.3	0.252	0.1935	0.0505	0.244
4	6	0.4	0.319	0.2580	0.0630	0.321
5	5	0.5	0.380	0.3225	0.0645	0.357
6	4	0.6	0.430	0.3870	0.0330	0.420
7	3	0.7	0.485	0.4150	0.0195	0.471
8	2	0.8	0.552	0.5160	0.0340	0.550
9	1	0.9	0.666	0.5805	0.0335	0.614

Máximo en X = 0.5 lo que implica n = 1

Gráfica de la composición de los carmines de Ca y Mg ver pág.

59 a 60.

A.4 Determinación del coeficiente de absorptividad molar de complejos de carmin de bario, magnesio, y de calcio

PROCEDIMIENTO.

En 10 fioles de 25 mL se añadió 3,4,5.....10, 11, 12 mL de HCarmin 8×10^{-5} M respectivamente. 5 mL de soluc. de acetato de bario 0.01 M, agua desionizada hasta 2 mL antes de la marca, se agitó cada fiola y se vertió cada solución en un vaso de 50 mL, se midió el pH, y se llevó a pH = 6 usando HCl diluido. Finalmente se enrasó las fioles con agua desionizada. El valor del pH final fue de 6.5

Leer la absorbancia a 524 nm.

Con los datos obtenidos se construye la tabla T5.

Sea $C = [Hcarmin]$ $A = \text{Absorbancia de la solución} = A_{\text{carmin}}$

$[Hcarmin] = [carmin]$. Según ley de Beer $A = \epsilon b C$, $b = 1 \text{ cm}$

Por mínimos cuadrados $\epsilon = \sum A C / \sum C^2$

Carmin de bario

TABLA T5

Determinación del coeficiente de absorptividad

		1º Caso	2º Caso	3º Caso		
$V_{\text{Hcarmin}} \text{ (mL)}$	$C \times 10^5 \text{ M}$	$A \times 10$	$A \times 10$	$A \times 10$	$A \times 10^4$	$C \times 10^5$
8	2.56/2	2.13	2.18	2.38	2.7904	1.6384
9	2.88/2	2.32	2.60	2.60	3.4704	2.0736
10	3.20/2	2.68	2.64	2.82	4.2240	2.5600
11	3.52/2	2.88	2.85	3.07	5.0160	3.0976
					caso 2	caso 2
					Sumatoria: 15.0008	9.3696

Para el caso 2: $\sum AC = 15.0008 \times 10^{-4}$

$\sum C^2 = 9.3696 \times 10^{-10}$

Se realizaron tres ensayos (1°, 2° y 3°), se aplica el método de mínimos cuadrados.

Para graficar $A = KC$ se hace cambio de variable

$$A = A' \text{ y } C = 10^4 C'$$

Análisis del gráfico 1: Rango lineal entre 0.195 - 0.232.

Análisis del gráfico 2: Rango lineal entre 0.218 - 0.300;

aplicando método de mínimos cuadrados para una recta que pasa por el origen: $A = KC$ luego: $\sum AC = K \sum C^2$ de la Tabla T5

$$K = 2(31.0016 \times 10^{-6} / 37.4784 \times 10^{-10})$$

$$K = 2(8271.85 \text{ L/molxcm}) = 14.77 \text{ L/gxcm}$$

Análisis del gráfico 3:

Rango lineal para a entre 0.216 - 0.282

Se construye la Tabla T6 con los datos de la Tabla T5

Tabla T6

$\Lambda \times 10^4$	$C \times 10^5$	$AC \times 10^{14}$	$C^2 \times 10^{10}$
2.16	2.24/2	4.8384/2	5.0176/4
2.38	2.56/2	6.0928/2	6.5536/4
2.60	2.88/2	7.4880/2	8.2944/4
2.82	3.20/2	9.0240/2	10.2400/4

Sumatoria 27.4432/2 30.1056/4

$$\text{Luego: } K = 2(27.4432 \times 10^{-6} / 30.1056 \times 10^{-10}) = 2(9115.64) \text{ L/molxcm}$$

$$= 16.27 \text{ L/gxcm}$$

(Gráfico ver anexo 10.3)

Carmin de magnesio

preparó siguiendo el mismo procedimiento que en el caso de carmin de bario empleando en este caso acetato de magnesio.

TABLA T7

Determinación del coeficiente de absortividad del carmin de magnesio

VolHearm(mL)	A(24h) x 10	c x 10 ⁵	AC x 10 ⁶	C ² x 10 ¹⁰
5	2.27	1.60/2		
6	2.66	1.92/2	5.1072/2	3.6860/4
7	2.98	2.24/2	6.6752/2	5.0176/4
8	3.33	2.56/2	8.5248/2	6.5536/4
9	3.68	2.88/2	10.5980/2	8.2944/4

sumatoria $\Sigma AC = 30.9052 \times 10^6 / 2$

$\Sigma C^2 = 23.552 \times 10^{10} / 4$

luego:

$K = \text{sumatoria } AC / \text{sumatoria } C^2$

$K = 30.9052 \times 10^6 / 23.552 \times 10^{10} = 2 \times 13122.11277 \text{ L/mol} \times \text{cm}$
 $= 26.06 \text{ L/g} \times \text{cm}$

Se repitió el proceso con lo cual se construye la Tabla T8

Tabla T8

Vol HCarm (mL)	$\Delta \times 10$	$C \times 10^5$	$\Delta C \times 10^6$	$C^2 \times 10^{10}$
2	0.83	0.64/2	0.5312/2	0.4096/4
3	1.23	0.96/2	1.1808/2	0.9216/4
4	1.64	1.28/2	2.0990/2	1.6384/4
5	2.04	1.60/2	3.2640/2	2.5600/4
6	2.45	1.92/2	4.7040/2	3.6864/4
7	2.81	2.24/2	6.2944/2	5.0176/4
8	3.24	2.56/2	8.2944/2	6.5536/4
9	3.74	2.88/2	10.7712/2	8.2994/4

Sumatoria $3.7139 \times 10^5 / 2$ $29.0816 \times 10^{-10} / 4$

Luego:

$$\begin{aligned}
 K &= 3.7139 \times 10^5 \cdot 29.0816 \times 10^{-10} = 12770.61784 \text{ L/mol} \cdot \text{cm} \\
 &= 12.68 \text{ L/g} \cdot \text{cm} \times 2 \\
 &= 25.36 \text{ L/g} \cdot \text{cm}
 \end{aligned}$$

Si tomamos los valores a vol 2ml - 6ml. se obtiene:

$$\begin{aligned}
 \text{sumatoria } \Delta C &= 11.7792 \times 10^{-6} / 2, \text{ y} \\
 \text{sumatoria } C^2 &= 9.216 \times 10^{-10} / 4 \quad \text{====>} \\
 K &= 2(12.78125) = 25.56 \text{ L/g} \cdot \text{cm}
 \end{aligned}$$

(Gráfico ver anexo 10.3)

Carmin de calcio:

Se preparó siguiendo el mismo procedimiento que el caso de los carmines anteriores empleando en este caso acetato de calcio, con los datos obtenidos se construye la tabla T9.

Tabla T9

DETERMINACION DEL COEFICIENTE DE ABSORTIVIDAD(carmin de calcio rango lineal)

VolHcarm (mL)	$A \times 10^4$	$C \times 10^5$	$A C \times 10^6$	$C^2 \times 10^{10}$
2	0.69			
3	1.10			
4	1.35	1.60		
5	1.80	1.92	3.4560	3.6864
6	2.10	2.24	4.7040	5.0176
7	2.41	2.56	6.1696	6.5536
8	2.73	2.88	7.8624	8.2944
9	3.10	3.2	9.92	10.24

Sumatoria 32.112×10^6 33.792×10^{10}

Luego:

$$K = 32.112 \times 10^6 / 33.792 \times 10^{10} = 9502.8409 \text{ L/mol} \cdot \text{cm}$$

Entonces:

$$K = 9.2906 \text{ L/g} \cdot \text{cm}$$

*Se asume que las constantes de formación de los carmines de calcio, magnesio, y bario son mayores a 10^4 M. con lo cual el exceso del metal es suficiente para acomplejar todo el ácido carmínico. y la estequiometría de la reacción es según el NO de ligandos obtenidos por el método de Job modificado.

B. Carmines sólidos

B.1 Determinación del máximo de absorción de los carmines de Ba, Ca, Mg, Sr.

Debo mencionar que a pH=3 el máximo de absorción de 494nm corresponde al ácido carminico.

B.2 Contenido del ácido carminico

Se determina el porcentaje de ácido carminico según proceso descrito en la parte 3.1D (pág 35).

Se hicieron varias tomas de muestra, dando los resultados de la siguiente tablas:

5.2.2.1: 5.2.2.2: 5.2.2.3:5.2.2.4

TABLA 5.2.2.1

Peso de Ba (carm),	A_0	A_1	%de Hcarm (promedio)
0.0100 g	1.11	0.2285	80.45

TABLA 5.2.2.2

Peso de Sr (carm),	A_0	A_1	%de Hcarm (promedio)
0.0100 g	0.896	0.2078	72.714

TABLA 5.2.2.3

Peso del Ca (carm),	A_0	A_1	%de Hcarm (promedio)
0.0107	0.	0.219	75.68

TABLA 5.2.2.4

Peso del Mg (carm),	A_0	A_1	%de Hcarm (promedio)
0.0101 g	1.270	0.240	91 %

Nota. -

Se toma como coeficiente de absorptividad del Hcarm en muestras de carmines el valor 13.9^{22} Lxcm/g.

La dilución depende del valor inicial de absorbancia (A_0)

B.3 Contenido de proteínas

Para determinar proteínas se uso el procedimiento Titrimetrico Micro Kjeeldahl, según Alma Hiller, J. Plazin y D. Van Slike²⁷

Reactivos:

- Na_2SO_4 , H_2SO_4 36 N, CuSO_4
- NaOH 10 N.
- Solución estándar de cloruro de amonio.
- Solución Buffer de pH 5.0.2 M
Estandarizado por titulación con 0.1 N de NaOH con indicador fenoltaleína.
- Rojo de alizarina 0.1% en agua (Alizarin Carmin red 3). Medir dentro de un erlenmeyer de 125 ml. 7 ml de solución de acetato Buffer 0.2 M. 63 ml de agua destilada y 0.8 ml de 0.1% de alizarina roja.
- Este control debe ser hecho al menos cada tres (03) días.
- H_2SO_4 0.01428 N
- NaOH 0.01428 N. Guardar en recipiente protegido contra el CO_2 de la atmósfera. La solución se debe estandarizar diariamente con 10 ml de H_2SO_4 0.01428 N.

Equipo a emplearse :

- Espátula de metal.
- tubo de digestión de 22 a 25 por 200 mm.
- Erlenmeyer de 125 ml usado como recipiente.
- Bureta de 10 ml calibrada.
- Pipetas de 1, 2.5 y 10 ml.
- Equipo de destilación Farnas y Wagner. (ver pág. 71).

Procedimiento

Digestión

Introducir 0.5 g de Na_2SO_4 y 0.05 g de CuSO_4 en el tubo pirex de digestión añadir la muestra problema. que contenga de 0.2 mg a 2 g de nitrógeno. seguido de 1.5 mL de ácido sulfúrico concentrado (ver referencia 23)

Destilación:

Cada destilación se debe ensayar para saber el volumen de destilación usando solución estándar de cloruro de amonio.

Antes de cada destilación el equipo Parna es vaporizado por 25-30 minutos.

Destilar un volumen igual al encontrado con la solución estándar de cloruro de amonio. Se debe calcular el volumen del destilado.

Cálculo del volumen de destilado.

Se usa 2 mL de solución estándar de NH_4Cl de 1 mg/L

Color de la solución ácida con rojo alizarina amarillo

Color de la solución con rojo de alizarina en medio neutro rosado-violeta.

Como 2 mL es la cota superior del contenido de N (2 mg), usando el estándar de cloruro de amonio, se neutralizan exactamente a los 10 ml de solución de H_2SO_4 0.01428 N cuando haya pasado todo el amoníaco. la solución sera rosada-violeta. Se realizaron 3 ensayos:

Vol. NH_4Cl (mL)	Vol. H_2SO_4 0.01428 N (mL)	Vol. final solución	color
2	10	50	violeta
2	10	50	violeta
2	10	50	violeta

Tiempo de destilación sobre la solución ácida 25 minutos.

Se repitió el proceso usando como blanco

agua desionizada. no observándose el color violeta de la solución ácida sino su color inicial amarillo.

Se debe anotar que debido al tamaño del equipo y velocidad de calentamiento se debe tener ciertas precauciones:

1. Destilar durante 5-7 minutos, luego que cae la primera gota por la punta del condensador, sin la presencia del erlenmeyer de 125 mL que contiene el H_2SO_4 0.01428 N.
2. Se añade luego la muestra problema por el embudo, luego lava, y recién se coloca el erlenmeyer de 125 ml con la solución ácida, bajo el pico del condensador. luego añadir los 5 mL de NaOH 1N por el embudo y destilar hasta 40-50 mL aproximadamente. Tiempo total aproximado: 25 minutos.

Titulación:

A cada destilado añadir 0.8 mL de rojo de alizarina 0.1% y titular la solución con NaOH 0.01428. con una bureta de 10 mL, hasta que vire a rosado violeta. (resultados ver tabla 5.2.3.1)

Cálculos:

Se basan según la fórmula:

$$x = 0.2(B - T) \text{mg de N muestra analizada}$$

B : ml de NaOH 0.01428 N en la titulación del blanco

T : ml de NaOH 0.01428 N en la titulación de la muestra.

Tabla 5.2.3.1

Proteínas

Muestra	Vol. Destilado (ml)	Vol NaOH (ml)	%Proteínas
B1	50	12.075**	
B2	44	11.350**	Blanco 2=11.35 ml
0.1 g Cacarm	42	10.500	1% B2***
0.099 g Cacarm	40	9.700	2% B2
0.1 g Srcarm	40	3.500	9.42% B2
0.053 g Mgcarm	40	10.600	1.7% B2
0.0208 g Cacarm	50	11.925'	1.43% B1****
0.0206 g Srcarm	50	10.90'	6.84% B1
0.0207 g Bacarm	50	11.72'	2.1% B1
0.02 g Srcarm	50	10.675'	3.4% B1

(*) Se midió el volumen con ayuda de una pipeta Pasteur

40 gotas=1 ml

Nota:

** valores promedio

*** blanco usado (B1, B2)

Debido a las dimensiones del equipo se debe calcular el volumen de destilado para que todo el amoniaco se recoja y no pasen gotas de NaOH.

B.4 Contenido de humedad*

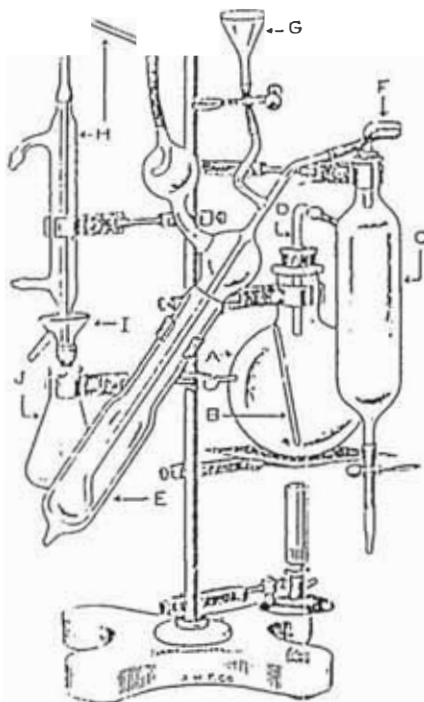
Procedimiento

Poner a secar en una estufa 4 pesafiltros con tapas abiertas (130°C) durante 40 min. Enfriar los pesafiltros dentro de un desecador y pesar los pesafiltros tapados.

Introducir 0.1 g de carmin de bario, en un pesafiltro, colocar el pesafiltro destapado en una estufa a 130°C durante 1 hora. Enfriar el pesafiltro tapado en el desecador durante 30 min. y luego pesarlo hasta peso constante ($\pm 0.05g$).

Se repite el procedimiento anterior para determinar la humedad de los carmines de estroncio, calcio y magnesio.

(Resultados, ver Tabla 5.2.4.1 pag. 72)



7492

MICRO-KJELDAHL DISTILLING APPARATUS, Pregl-Parnas-Wagner. For rapid determination of nitrogen in organic substances by steam distillation in accordance with methods of Pregl or similar procedures. See F. Pregl and J. Grant, *Quantitative Organic Micro-analysis, Fourth English Edition (1946)*, pp. 78-82. Glass parts are made of borosilicate glass with pure silver condenser tube. Includes an anti-bumping tube to facilitate even boiling of water in steam generating flask, and a funnel-shaped collecting tube for condensates to prevent contamination of distillate. Mounted on a support with porcelain base by means of nickel plated bronze spring-clamps.

Consisting of the following components:

- | | |
|---------|--|
| 7493. | Glass Parts |
| 7495. | Condenser Tube |
| 9141-K. | Support, 30-inch |
| 3236-C. | Clamp, size 8, for steam flask |
| 3235-F. | Clamp, size 6½, for distilling flask |
| 3235-L. | Clamp, size 6, for trap |
| 3235-G. | Holder, for 3237-X |
| 3235. | Clamp, size 5-A, for condenser |
| 3235-L. | Clamp, size 6½, for receiver flask |
| 3236-U. | Holders, for 3235-L and 3235-F (2) |
| 8761. | Ring, 3¼-inch |
| 9993-H. | Wire Gauze, 5-inch |
| 2507-M. | Burner |
| 3237-X. | Burner Clamp, 2¼-inch |
| 3235-M. | Holder, for 3235-F |
| 3270. | Pinchcocks, 2¼-inch (2) |
| 3607. | Rubber Stopper, No. 3, for 5340 |
| 8607. | Rubber Stopper, size 2, for steam trap |

TABLAS 5.2.4.1

PESO DEL PESAFILTRO SECADO A 140°C+0.1 g CARMIN	PESO DEL PESAFILTRO CON 0.1 g CARMIN SECADO A 140°C	DIFERENCIA	% HUMEDAD
<u>PESO MINIMO</u>	<u>PESO MINIMO</u>		
Ba: 30.6907			
Sr: 27.6571	30.6840	0.0067	6.7
Ca: 20.3883	27.6420	0.0161	16.1
	20.3884	0.0208	20.8
<u>PESO PROMEDIO</u>	<u>PESO PROMEDIO</u>		
Ba: 30.6843	30.6853	0.0101	10.13
Sr: 27.66074	26.6434	0.01634	16.84
Ca: 20.38771	20.38632	0.0213	21.3
<u>PESO CONSTANTE</u>	<u>PESO CONSTANTE</u>		
Ba: 30.6884	30.6904	0.002	e
Sr: 27.6663	27.6480	0.0183	18.3
Ca: 20.3882	20.3034	0.0214	21.4

B.5 Contenido de metal en los carmines

Procedimiento

Se utilizó el método de absorción atómica para la determinación del bario, calcio, estroncio y magnesio.

Pesar 0.01 g de carmin de Ba, Sr, Ca, Mg y depositarlo en un crisol de porcelana seco. Llevarlo a una mufla y calcinar las muestras a temperatura 800-1000°C, aproximadamente 1 hora.

Añadir al crisol frío 5 mL de HCl 6N, vertir la solución, por filtración, en fiola de 100 mL, lavar el crisol con agua y enrasar.

Proceder de igual forma con los carmines de estroncio, calcio y magnesio.

Preparación de estándares

Bario Disolver 1.437 g de $BaCO_3$ en un volumen de 1 l. usando HCl. Obteniéndose una concentración de 1000 ppm.

Calcio Disolver 1,249 g de $CaCO_3$ en 50 ml de agua desionizada con 10 ml de HCl 12N, llevar a 1 l, obteniendo una concentración de 500 ppm.

Magnesio . 1 g de cinta de magnesio disolverla en la mínima cantidad de HCl 1:1, llevar a 1 litro con HCl al 1%, obteniendo una concentración de 1000 ppm.

Estroncio : 2.415 g de $Sr(NO_3)_2$ en 1 litro de HNO_3 al 1% en volumen, obteniendo una concentración de 1000 ppm.

Condiciones de Trabajo

SENS. ppm	SLIT nm	METAL	λ nm	FLAMA	FUENTE DE LUZ	RANGO L.	St. ppm	INT.
0.4	0.2	Ba	553.6	N O- AC	LAMPARA DE CATODO HUECO	HASTA 25 ppm	15. A=0.16	
0.08	0.7	Ca	422.7	AIRE- ACET	LAMPARA DE CATODO HUECO	HASTA 5 ppm	4. A=0.2	Si, Al Ti, Zr
0.12	0.7	Sr	460.7	AIRE- ACET	LAMPARA DE CATODO HUECO	HASTA 5 ppm	5. A=0.18	
0.005	0.7	Mg	285.2	AIRE- ACET	LAMPARA DE CATODO HUECO	HASTA 0.5 ppm	0.3. A=0.19	Si, Al

donde :

La sensibilidad es al 1% de la absorbancia

Rango L. = rango lineal de lectura

St. = Estándar

Int. = Interferentes

λ nm. = longitud de onda de lectura

Procedimiento de lectura en el espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer 373²⁶

1. Preparación de muestras y estándares.
2. Disposición adecuada del equipo.
3. Ajuste presión del Gas e Igmite.
ajustar el nebulizador, y el quemador.
4. Seleccionar el tiempo de lectura (normalmente lee cada 0.5 segundos)
5. Aspirar la solución blanco (aire) usando el botón Read y presionar AZ (Auto Zero).
6. Calibrar el instrumento
7. Leer la concentración de la muestra.
(Resultados. ver Tabla 5.2.5.1).

B.6 Espectro infrarrojo

Para determinación del espectro infrarrojo se usó el espectrofotómetro infrarrojo Specord 75 IR. empleando la técnica la pastilla de bromuro de potasio. También se hizo una lectura en solución líquida en celdas de CaF_2 .

Procedimiento⁷⁷

Se pesó 0.5g de KBr espectroscópico seco y un 1mg de cada carmin secados a 140°C (2 h). y el ácido carmínico secado al vacío. Se procede a moler la mezcla finamente luego se preparó una pastilla utilizando una presión de 15Mp. obteniéndose una pastilla transparente. Luego se hicieron las lecturas dando resultados regulares se guardaron las muestras en el desecador al vacío durante 1 semana. y se hicieron nuevamente las lecturas dando un buen resultado.

Las condiciones de lectura fueron:

Ancho de rendija	3
Control de energía	4
Automática amplificación	1
Constante de tiempo	· 3
Automático retardado	· 1

Se hizo también una lectura usando celdas de CaF_2 .

0,5g de carmin calcio se lavaron con 2 porciones de 20 mL de metanol Q.P. se filtra y de esta solución se tomaron 0,01 mL y se la introdujo en la celda de CaF_2 . similarmente se hizo con el blanco.

Las lecturas usando Nujol se hicieron en un espectrofotómetro IR Perkin-Elmer.

Picos característicos:

Acido carmínico (cm^{-1})

Carmines (cm^{-1})

3333

3350

Banda ancha OH

2930

2900

Tensión OH

2267

2310-2300

conjugación $\text{o}=\text{c}-\text{c}=\text{o}$

1733-1706 (Dicarbonilo
insaturado)

no hay

1573

1510-1540

anillo aromático

1440

1370-1440

CH_2 y $\text{c}=\text{c}$ aromático

1215

Ancha

1200

muy pequeña

1067

Ancha

1077

Ancha $\text{c}=\text{c}-\text{H}$

Espectros Infrarrojos (IR) ver anexo 10.5

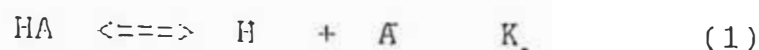
3.3.6 DETERMINACION DE LA CONSTANTE DE FORMACION DEL COMPLEJO CARMIN DE BARIO

A. DETERMINACION DE LA CONSTANSTES DE DISOCIACION DEL ACIDO CARMINICO

El método propuesto fué desarrollado por J. Bjerrum.²¹

Primero se debe hallar la constante de disociación del Hcarm.

Se sabe que la ionización del ácido carmínico viene dada por:



Luego:

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad (2)$$

Teniendo en cuenta que existe fuerza iónica, la relación entre la actividad y la fuerza iónica viene dada por:

$$-\log \gamma = \frac{0.5 Z_1 \dots Z_2 u^{1/2}}{1 + u^{1/2}} - 0.1u \quad (3)$$

Donde:

- u : fuerza iónica
 γ : coeficiente de actividad

La actividad (a) viene dada por

$$a_H = \gamma [H] \quad (4)$$

Para hallar el K_a del ácido carmínico, se valora una disolución de Hcarm en KNO_3 (fuerza iónica) con NaOH.

En dichas soluciones se van a cumplir varias condiciones:

- Las concentraciones de carga positiva deben ser igual a la de la carga negativa:

$$[H] + [Na^+] = [OH] + [A^-]$$

- La concentración total del Hcarm debe ser:

$$A_{total} = [HA] + [A^-]$$

- Conociendo:

$$K_w = [H^+][OH^-] = 1.615 \times 10^{-14} \quad T^\circ = 25^\circ C$$

se demuestra que:

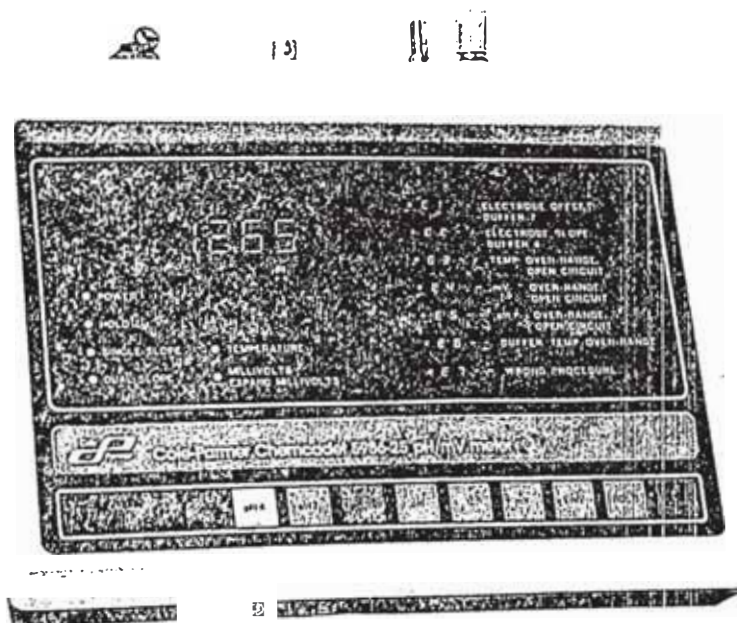
$$P_{v.} = -\log H + \log \frac{[A_{tot}] - \{[Na^+] + [H^+] - [OH^-]\}}{[Na^+] + [H] - [OH^-]} \quad (A1)$$

Equipo a usar

- 1 fiola de 1 L
- 3 fiolas de 100 mL
- 5 fiolas de 50 mL
- 2 fiolas de 500 mL
- 1 bureta de 50 mL
- 2 vasos de 400 mL
- 1 pipeta de 10 mL y 5 mL
- 1 micropipeta 0.2 mL
- 1 agitador magnético con magneto
- 1 soporte de metal
- Pinza para bureta
- 1 pHmetro Cole Palmer

Reactivos

- 100 mL de Hcarm 0.02 M
- 100 mL de HNO₃ 0.005 M
- 100 mL de KNO₃ 0.01 M
- 200 mL de NaOH 0.025 M aprox. (después se valora)
- 200 mL de NaOH 0.042 M (la concentración variara segun los pesos trabajados de ácido carmínico).



A. DETERMINACION DE LAS CONSTANTES DE DISOCIACION DEL ACIDO CARMINICO

PROCEDIMIENTO

1. Determinación de la pureza del Hcarm

Se tomarán 4 muestras del mismo Hcarm, se disuelve en agua (1 l)(suponer 100% de pureza), teniendo al final de la disolución $H = 0.06$.

Como $[A] > 0.25$ se diluirá en 100 mL ó 50 mL según tabla, para dar el valor final de lectura se leerá una misma muestra 5 veces.

Peso de Hcarm	Dilución	Vol. a diluir (mL)	A_0	A_1	%Hcarm
0.1000	50 mL	8	1.380	0.243	86.95
0.1003	50 mL	8	1.390	0.248	88.56
0.0510	50 mL	16	0.753	0.254	90.86
0.0487	50 mL	14	0.720	0.204	85.65

Luego el promedio de pureza es 88%(10% humedad y MeOH)

2. Preparación de la solución de Hcarm y determinación de la concentración

Sabiendo que el porcentaje de pureza es 88%, se pesan 1.1206 g de Hcarm y se disuelven en 100 mL de agua ([Hcarm] aprox. 0.02).

Se toman 5 mL de dicha solución y se determina su concentración:

5 mL + 30 mL de HCl 2N, llevar a 1l en una fiola:

$$\Lambda = 1$$

En vista de que Λ es mayor que 0.25 se hacen las diluciones adecuadas:

a) 1.2 mL sol Hcarm + 30 mL HCl 2N a un litro

$$\Lambda = 0.214$$

b) 0.3 mL sol Hcarm + 7.5 mL HCl 2N a 250 mL

$$\Lambda = 0.219$$

c) 0.6 mL sol Hcarm + 15 mL HCl 2N a 500 mL

$$\Lambda = 0.209$$

se obtiene:

a) $C = 0.0207 \text{ M}$

b) $C = 0.02122 \text{ M}$

c) $C = 0.02031 \text{ M}$

Luego:

$$C_{\text{promedio}} = 0.02075 \text{ M}$$

3. Valoración de la solución de NaOH

Se valoró tres veces $V_{\text{NaOH}} = 24.4 \text{ mL}$ usando 5 mL de solución de ftalato. PM del ftalato = 204.22

Luego:

$$[\text{NaOH}] = 5 \times 0.4695 / 204.22 \times 0.02 \times 24.4 = 0.0235 \text{ M}$$

4. Preparación de la solución 0,01 M de KNO_3

5 mL de KNO_3 1M en 500 mL de agua.

5. Preparación y valoración de la solución de HNO_3

Se preparó una solución HNO_3 0.005 N

Se valoró 25 mL de ésta solución con NaOH 0.0235 M

$$[\text{HNO}_3] = 0.004794 \text{ M}$$

6. Procedimiento experimental

En un vaso de 400 mL , añadir 100 mL de KNO_3 0.01M, 10 mL de Hcarm 0.02075 M y 90 mL de agua destilada y agitar la solución. Calibrar el pH meter con buffer pH=4 y pH=7. El valor de corrección de lectura del pH será:

$$\text{pH} = 7.00 + (\text{pH}_{\text{std}} - 7.00) C_{\text{std}}$$

Usando buffer de pH=4 determinar el valor de C_{mwd}
 Valorar con la solución de NaOH (aprox. 15
 porciones). Se ensaya cada 0.5 mL ó 1 mL.

El experimento se realiza por Triplicado (valores
 promedios. 4 ensayos) ver tabla C1 (pH*, pH₂*, pH₃*)

TABLA C1
 DETERMINACION DE LA CONSTANTE DE DISOCIACION DEL HCarm

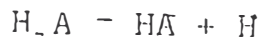
V NaOH	pH1*	pH2*	u*10 ³	-log f
0	3.02	2.89		
1	3.09	2.95		
2	3.17	3.05		
3	3.27	3.15	5.1	0.0328
4	3.40	3.28	5.132	0.0329
5	3.58	3.45	5.164	0.0330
6	3.81	3.72	5.196	0.0331
7	4.26	4.14	5.228	0.0332
8	4.75	4.69	5.260	0.03328
9	5.07	5.1	5.290	0.0333
10	5.30	5.36	5.32	0.03346
11	5.49	5.59	5.352	0.03355
12	5.67	5.79	5.382	0.03363
13	5.86	6.00	5.412	0.03372
14	6.11	6.25	5.441	0.03380
15	6.44	6.58		
16	7.08	7.06		

Exp1 Exp2

NOTA : Exp:Experimento
 *: valores promedios
 u: fuerza iónica
 f: coeficiente de actividad
 Vol NaOH mL

En Tabla C2 se usa nuevamente NaOH y HCarm :
 [NaOH] = 0.02325 N [HCarm] = 0.02069 M (valorados)

conociendo que se disocia el ácido carminico según



$$K_{a1} = \frac{[HA^-][H^+]}{[H_2A]}$$

$$K_{a2} = \frac{[H^+][A^{2-}]}{[HA]}$$

$$\implies [HA^-] = [H_2A](K_{a1}/[H^+]) \quad (C) \quad \text{y} \quad [A^{2-}] = [H_2A](K_{a1})K_{a2}/[H^+]^2 \quad (D)$$

además $[OH^-] = K_w/[H^+]$ (E) : $K_T = (K_{a1})K_{a2}$

Reemplazando (C), (D) y (E) en (B):

$$[H^+] + [Na^+] = ([H_2A]K_{a1}/[H^+]) (1 + 2K_{a2}/[H^+]) + K_w/[H^+] \quad \text{ec. (F)}$$

reemplazando ec. (C) y ec. (D) en ec. (A) se obtiene:

$$[H_2A] = A_0 / (1 + K_{a1}/[H^+] + (K_{a1})(K_{a2})/[H^+]^2) \quad \text{ec. (G)}$$

Luego al reemplazar ec. (G) en ec. (F) se obtiene:

$$[H^+] + [Na^+] = \frac{A_0 \left(\frac{K_{a1}}{[H^+]} + \frac{2(K_{a1})K_{a2}}{[H^+]^2} \right) + K_w/[H^+]}{1 + \frac{K_{a1}}{[H^+]} + \frac{(K_{a1})(K_{a2})}{[H^+]^2}} \quad \text{ec. (H)}$$

Usando estas fórmulas y los datos de las tablas CfC₁ y CfC₂ construimos las Tablas I, II, III y calculamos K_{a1} y K_{a2}

Hacemos $p = \{[H^+] + [Na^+] - K_w/[H^+]\}/A_0$ en la expresión anterior, y resolviendo se obtiene:

$$p \cdot [H^+]^2 + [H^+].(p-1).K_{a1} - (2-p).K_{a1}.K_{a2} \dots \dots (I)$$

Para obtener los valores de K_{a1} y K_{a2} hay dos alternativas: i) tomar 2 puntos consecutivos de pH.

ii) Suponer que K_{a2} es mucho menor que K_{a1} . usar ec. A1 (ver pág 79) obtener el valor de K_{a1} . al reemplazarlo en ec. (I) se obtiene K_{a2} . (el cual realizaremos)

TABLA I (EXPERIMENTO 1) pH1*: TABLA II pH2* (EXPERIMENTO 2):

TABLA III pH3* (EXPERIMENTO 3) ver págs. 85-87

B. Determinación de la constante de formación del carmín de bario

Ahora ya podemos introducir el método para determinar las constantes de estabilidad para la reacción del Ba^{+2} con HA^- va a valorar experimentalmente una disolución de Ba^{+2} y H^+ (como HNO_3), KNO_3 fuerza iónica. Ac. carmínico con una solución de hidróxido de sodio.

Debiéndose anotar que el ligando que reacciona es el HA^- a un rango de pH determinado (según el método de Job para bario, en la parte anterior), según esto en equilibrio habrán las siguientes especies:

H_2A , HA^- , A^{2-} , Na^+ , H^+ , OH^- , $BaHA^+$, $Ba(AH)_2$. denotaremos a las constantes del complejo por K_1 , K_2 .

Método desarrollado según los trabajos de J. Bjerrum²¹ :

Sea n el número medio de moléculas de ligando enlazadas por el ion metálico. luego :

$$n = \frac{[BaHA^+] + [Ba(AH)_2] \cdot 2 \dots \dots \dots \text{moles de A enlazados}}{[Ba^{+2}] + [BaHA^+] + [Ba(AH)_2] \dots \dots \dots \text{moles total de Ba}^{+2}} \dots (i)$$

Haciendo balance de carga y masa se demuestra que:

$$n = \frac{A_{tot} - [H_2A] - [HA^-] - [A^{2-}]}{M_{tot}}$$

Sea: $A_{tot} = A$: $M_{tot} = M$

El Ac. carmínico es triprótico, pero el 3^o se pierde a $pH > 10$

Nos basamos en las siguientes ecuaciones:

$$M = [\text{Ba}^{+2}] + [\text{BaHA}^+] + [\text{Ba}(\text{HA})_2] \dots\dots\dots (1)$$

$$A = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{-2}] + [\text{BaHA}^+] + 2[\text{Ba}(\text{HA})_2] \dots\dots\dots (2)$$

$$[\text{K}^+] + [\text{BaHA}^+] + 2[\text{Ba}^{+2}] + [\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{NO}_3^-] + [\text{Cl}^-] + 2[\text{A}^{-2}] + [\text{OH}^-] + [\text{HA}^-] \dots (3)$$

$$[\text{A}^{-2}] = K_T [\text{H}_2\text{A}] / [\text{H}^+]^2 \text{ y } [\text{HA}^-] = K_{a1} [\text{H}_2\text{A}] / [\text{H}^+] \dots\dots\dots (4)$$

$$[\text{Cl}^-] = 2M \dots (5)$$

$$[\text{NO}_3^-] = C_n + [\text{K}^+] \dots (6)$$

Reemplazando ec.(5) y ec.(6) en ec.(3), y luego de reemplazar el valor de M de ec.(1) se obtiene:

$$[\text{BaHA}^+] + 2[\text{Ba}(\text{HA})_2] = [\text{Na}^+] + [\text{H}^+] - [\text{HA}^-] - [\text{OH}^-] - 2[\text{A}^{-2}] - C_n \dots\dots (7)$$

$$\text{de (2) } [\text{BaHA}^+] + 2[\text{Ba}(\text{HA})_2] = A - [\text{H}_2\text{A}] - [\text{HA}^-] - [\text{A}^{-2}] \dots\dots\dots (8)$$

igualando (7) y (8), y usando el valor de $[\text{A}^{-2}]$ eos.(4) :

$$[\text{H}_2\text{A}] = (A - [\text{Na}^+] - [\text{H}^+] + C_n + [\text{OH}^-]) \left(\frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 - K_T} \right) \dots\dots\dots (9)$$

$$K_T = (K_{a1})(K_{a2}) \text{ y } [\text{K}^+] = C_1 \quad C_1 (\text{del } \text{KNO}_3)$$

Luego de ec.(9), ec.(8) y ec.(1):

$$n = \frac{A - (1 + K_{a1}/[\text{H}^+] + K_T/[\text{H}^+]^2) ([\text{H}_2\text{A}])}{M} \dots\dots\dots (10)$$

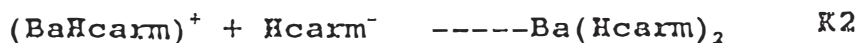
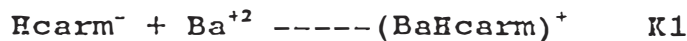
sea $a = (1 + K_{a1}/[\text{H}^+] + K_T/[\text{H}^+]^2)$, $c = (A - [\text{Na}^+] - [\text{H}^+] + C_n + [\text{OH}^-])$

$b = ([\text{H}^+]^2 / [\text{H}^+]^2 - K_T)$, de (9) => $[\text{H}_2\text{A}] = bc$

reemplazando en (10):

luego: $n = (A - a b c) / M$

Además n dependerá también de las constantes de formación del complejo de Bario:

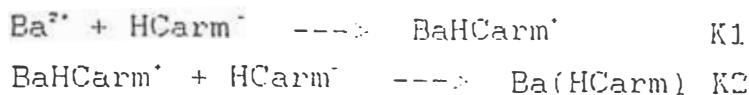


$$n = \frac{(\text{BaHcarm})^+ + 2 [\text{Ba}(\text{Hcarm})_2]}{[\text{Ba}^{+2}] + [(\text{BaHcarm})^+] + [\text{Ba}(\text{Hcarm})_2]} \quad \begin{array}{l} \text{moles enlazados} \\ \text{moles total de Ba} \end{array}$$

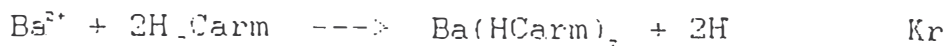
Resolviendo se obtiene:

$$n = \frac{K_1 [\text{HCarm}^-] + 2 K_1 K_2 [\text{HCarm}^-]^2}{1 + K_1 [\text{HCarm}^-] + K_1 K_2 [\text{HCarm}^-]^2}$$

El método para hallar K1 y K2 donde:



Pero la reacción es :



donde:

$$K_r = (K_a1)^2 \cdot K_1 \cdot K_2$$

Para hallar K1 y K2 se debe graficar n vs log(HCarm⁻) (lineal)²¹. Cuando n = 0.5 se obtiene el valor de K1:

K1 = 1/[HCarm⁻]; similarmente se obtiene el valor de K2 cuando n=1.5

Para obtener los datos necesarios para calcular K1 y K2 se usa NaOH 0.5 M y 0.568g de ac. carmínico. en un vaso de 100 ml. añadir 10 mL de KNO₃ 0.01 M. y 10 mL HNO₃ 0.01 M. 70 mL de agua disolver. enrasar en una fiola de 100 mL. considerar fuerza iónica(u) y coef. de actividad(f). Después de cada adición de 0.1 mL anotar el volumen de hidróxido de sodio añadido y el pH (medido con una pH-meter Cole Farmer).

Casos I-IV 0.2445 g de BaCl₂ .2 H₂O (ver pág. 96-99)

casos V-VIII 0.0980 g BaCl₂ .2 H₂O (ver pag. 99-106)

De las tablas casos I-VIII se grafican la ecuación de regresión en la parte lineal (ver pág. 102-110).

Para realizar los cálculos en las tablas casos I-VIII se

usan las sgtes. fórmulas: [Na⁺] = (0.5 Va)/(100+Va)

[H⁺] = 10^{-pH} Kw = [H⁺] [OH⁻] A = (0.01x100)/(100+Va)

C₀ = 0.1/(100+Va) Ka1 = 10⁻⁴ Ka2 = 10⁻⁸ M = M₀x100/(100+Va)

M₀ = 0.01 ó 0.004 según sea el caso para n=0.5 ó n=1.5

como $n = (A - a b c) / M$ (ver pág. 94) en las tablas daremos los valores de $V_a, pH, a, b, c, n, \log[HA^-]$ donde:

$$a = (1 + K_{a1} / [H^+] + K_2 / [H^+]^2),$$

$$b = ([H^+] / [H^+] - K_2)$$

$$c = (A - [Na^+] - [H^+] + C_n + [OH^-])$$

CASO	A	M	C_n	BaCl ₂ g.
I	0.01	0.01	0.001	0.2445
II	0.01	0.01	0.001	0.2445
III	0.01	0.01	0.001	0.2445
IV	0.01	0.01	0.001	0.2445
V	0.01	0.004	0.001	0.0978
VI*	0.0091	0.00363	0.001	0.0978
VII	0.01	0.004	0.001	0.0978
VIII	0.01	0.004	0.001	0.0978

De todos los puntos obtenidos experimentalmente se toman los cuales la gráfica de n vs. $\log[HA^-]$ es lineal. (ver†)

† Volumen final 110 mL.

Para obtener la gráfica de n vs. $\log(\text{conc. HA}^-)$ es necesario construir las tablas usando las ecs. según pág. 96:

$$[\text{H}_2\text{A}] = (A - [\text{Na}^+] - [\text{H}^+] + C_{\text{H}} + [\text{OH}^-]) \left(\frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] - K_1} \right)$$

$$n = \frac{A - (1 + K_{a1}/[\text{H}^+] + K_1/[\text{H}^+]^2) [\text{H}_2\text{A}]}{M}$$

sea

$$\begin{aligned} a &= (1 + K_{a1}/[\text{H}^+] + K_1/[\text{H}^+]^2), \\ b &= ([\text{H}^+]/[\text{H}^+] - K_1) \\ c &= (A - [\text{Na}^+] - [\text{H}^+] + C_{\text{H}} + [\text{OH}^-]) \end{aligned}$$

Luego:

$$A - (a)(b)(c)$$

$$n = \frac{\quad}{M} \quad \text{ver pags. 98-101}$$

Donde: K_{a1} y K_{a2} 1° y 2° ctes. de disociación del ác. carmínico

$$K_1 = (K_{a1})(K_{a2})$$

A = concentración inicial de ác. carmínico

M = concentración inicial de la sal de bario

C_{H} = concentración inicial del HNO_3

$[\text{H}^+]$ = se halla a partir del valor experimental del pH.

$[\text{Na}^+]$ = concentración de NaOH de la solución

Para ver desarrollo completo de los valores de a, b, c, pH , etc. ver apéndice 2

3.3.7 TEMPERATURA DE DESCOMPOSICION DE LOS CARMINES

Trabajaremos solamente con el carmin de bario, se pesará muestras de 0.02g y se secarán en una estufa a las temperaturas de 25, 150, ..., 200°C. Se comparará el valor de la absorbancia de las muestras con respecto a la absorbancia de la muestra a 25°C, según tabla:

TABLA DE LA TEMPERATURA DE DESCOMPOSICION DEL CARMIN DE BARIO

a l: Pg 1.1

PESCARBAg	ABSORBAN.	TEMP.C	TIEMPOmin.	ASPECTO
0,02	3,9	25	30	normal
0,02	3,9	150	30	normal
0,02	3,9	160	30	normal
0,02	2	170	30	lig.pegajos
0,02	1	180	30	lig.pegajos
0,02	0,5	190	30	pegajoso
0,02	0,2	200	30	pegajoso

3.3.8 DETERMINACION DEL CARACTER DE COMPLEJO DEL CARMIN DE BARIO

Se realizarán 2 ensayos para demostrar el posible caracter de complejo del carmin de bario:

1. Diferencia de comportamiento del carmin de bario y el ácido carmínico frente al hidróxido de sodio.
2. Máximo de absorción del carmín de bario vs la concentración del ión bario.

Se comparará con el carmín de torio que tiene comportamiento salino (el máximo de absorbancia varia con la concentración del ión torio⁺⁴)

3. Con el IR se demuestra el carácter complejo.

CAPITULO IV DISCUSION Y CONCLUSIONES

Discusión

Para obtener los carmines de Calcio, Bario, Estroncio y Magnesio, se tuvo que aislar primeramente el ácido Carmínico de la cochinilla, para facilitar la separación de un polvo blanco (cera) se usó la cochinilla entera y como solvente en n-Hexano.

En el proceso de desproteínizado se puede usar alcohol etílico o metílico al 95%, pero la extracción debe ser en frío, de ésta forma se extrae proteínas y se extrae poco colorante.

Si se va usar el ácido carmínico (o sus derivados) en la industria se recomienda como precipitante sales no tóxicas, de tal forma que se formen carmines insolubles al agua, que al ser tratados con ácidos diluidos minerales formen sales pocos solubles, como por ejemplo sales de calcio en la cual se utiliza ácido Sulfúrico diluido en metanol.

Se debe tener presente que se debe usar la cantidad exacta de ácido Sulfúrico, pues de no ser así se obtiene el ácido Carmínico como una pasta pegajosa, y además se debe evaporar la solución hasta un volumen determinado para poder separar el ácido carmínico sin aspecto pegajoso.

Al estudiar los carmines en solución se observó que al trabajar soluciones de ácido Carmínico con soluciones de igual concentración de sales bario, magnesio, calcio, y estroncio (10^{-4} - 10^{-5} M) la intensidad de la coloración de los carmines formados fue del orden :

carmin de bario (++++)

carmin de magnesio (+++)

carmin de calcio (+)

El carmin de estroncio no se forma en solución, con exceso de sal de estroncio precipita dicho carmin. Puesto que la constante de formación del carmin de estroncio es muy pequeña, luego al añadir un exceso de ión Sr^{+2} se excede el valor del K_{ps} de dicho carmin con lo cual precipita el complejo carmin-estroncio.

Esto está de acuerdo con el valor obtenido de la composición de los complejos (n de ligandos) $n=1$ para el Ca, y Sr, y $n=2$ para Mg, Ba, .

Cuando $n=1$ el ligando es $carmin^{-2}$, para $n=2$ el ligando es $Hcarmin^{-}$, como K_{a1} es mucho mayor que K_{a2} , la constante de

la reacción: $M + n L \rightleftharpoons M L_n$ tiene el valor
de $K_t = (K_{a2})^2 (K_1) (K_2)$ $n=1$, $K_t = (K_{a1})^2 (K_1) (K_2)$ $n=2$
Ca, Sr Mg, Ba

Luego:

$K_{tCa, Sr}$

$K_{tMg, Ba}$

se recomienda usar acetatos como sales, obteniéndose pH mayores que 5, con lo cual se obtiene los carmines, pues a pH a pH menores que 3, predomina el ácido carmínico.

Máximo de absorción: Carmines de Ba, Mg, Ca: 524nm pH=5

Máximo de absorción del carmín de Estroncio: 494nm pH=5

De lo expuesto se concluye que la velocidad de formación de los carmines es del orden de mayor a menor: Ba, Mg, Ca.

Al trabajar con exceso de sales metálicas precipitan todos excepto el carmín de Magnesio.

La solubilidad de una sustancia depende de dos factores:

La entalpía de cristalización y de la entalpía de

hidratación. La entalpía de cristalización varía

proporcionalmente a $1/(r^+ + r^-)$ r^+ radio del catión, r^- radio del

anión. Como $r^- \gg r^+$ al pasar del Mg hasta el Ba, al ser el

tamaño del anión casi igual, el factor que predominará, será

la entalpía de hidratación. La entalpía de hidratación del ion

positivo se hace menor (en valor absoluto) debido al aumento

del tamaño del ion:

	Mg	Ca	Sr	Ba	
ΔH_{r+}	-460	-395	-355	-305	Kcal/mol

Por éste motivo el carmín de magnesio es soluble en agua.

Para obtener el carmín de magnesio se realiza una reacción ácido-base: neutralizando una solución metanólica de ácido carmínico con carbonato de magnesio sólido hasta pH 6.

Se obtuvo un precipitado violeta oscuro poco soluble en alcohol y soluble en agua (el carbonato es insoluble en agua) dando como máximo de absorción a 524 nm.

Al determinar la composición de los carmines por el método de Job-modificado, se obtuvo para el carmín de bario y magnesio $n=2$ (Nro. de ligandos) y para el calcio y estroncio $n=1$, lo cual concuerda con el valor obtenido del porcentaje en peso del carmín de bario 14% y del carmín de calcio 7.5%, y concuerda además con la cantidad necesaria de ácido sulfúrico experimental usado para la disolución del carmín de calcio, de lo cual se sugiere que mientras en el carmín de bario (denotando al ácido carmínico por H_2CARM) el ligando es $HCARM^{-1}$; en el carmín de calcio el ligando sería $CARM^{-2}$, lo cual es debido al carácter más ácido del ion calcio que el ion bario.

Los valores obtenidos de los coeficiente de absorción (E l/g-cm) de los carmines de Ba, Ca, Mg varían en el orden de mayor a menor de E_{Mg} , E_{Ba} , E_{Ca} , y aun más obtenidos a diferentes tiempos 0h, 24h, 48, 72h, dieron los mismos valores,

aumentando con el aumento de longitud de onda, así por ejemplo para el carmín de bario se obtuvo:

$$E = 12.53 \text{ l/gxcm a } 494 \text{ nm}$$

$$E = 15.3 \text{ l/gxcm a } 524 \text{ nm}$$

Al determinar la constante de disociación del ácido carmínico, se observó que se consumía el doble de volumen teórico al suponer comportamiento de ácido monoprótico, pero de las curvas de titulación del ácido carmínico con hidróxido de sodio, se observa hasta tres puntos de equivalencia, es decir que el ácido carmínico se puede comportar como ácido, monoprótico, diprótico, o triprótico según sea el caso.

Al reaccionar el ac. carmínico con KOH (en medio etanólico) se obtuvieron dos precipitados :

Carmin monopotásico de color rojo $KC_{22}H_{19}O_{19}$

Carmin dipotásico de color violeta $K_2C_{22}H_{19}O_{19}$

Al tratar de determinar experimentalmente los valores de las constantes de disociación del ac. carmínico, se hizo primeramente, suponiendo que solo ocurre la primera disociación (primera constante de disociación), evaluando punto por punto de la titulación, en un intervalo en el cual la expresión que aparece dentro del logaritmo en los cálculos: $A_t - (C_{Na} + C_H - C_{OH})$ debe ser mayor que cero lo cual corresponde a un intervalo de titulación menor del 80%.

La obtención de las constantes de disociación (1ra y 2a) obtenidas simultáneamente tomando dos puntos seguidos, con la condición que los valores de las constantes sean positivos obtuvieron el mismo valor de la primera constante de disociación en ambos métodos 10^{-4} , dando el valor para la 2a cte. 10^{-6} , con estos valores se determina las constantes de formación del carmin de bario según:

$$n = \frac{A_t - (1 + (10^{-4}/C_H) + (10^{-10}/(C_H)^2)) (C_H + C_{OH} - C_H + A - C_{Na})}{M_t}$$

donde A_t concentración inicial de ac. Carmínico, M_t conc. inicial del metal,

C concentración de las otras especies.

Una gráfica de n vs $\log HCARM^{-1}$ es una línea recta, con los valores de $n=0.5$ y $n=1.5$ se obtendrá los valores de las constantes 1ra y 2a de la formación de los complejos según

la ecuación:



Puesto que en la reacción interviene el ligando HCARM⁻ solo intervendrá en la ecuación total la primera constante de disociación del ac. carmínico :



donde : $K_T = K_1 K_2 (K_{a1})^2$, K_{a1} 1ra cte H_2CARM

Para demostrar el carácter complejo de los carmines mencionados los ensayos se basaron en tres propiedades:

- 1) La estabilidad del carmín de bario frente al NaOH: Se observó que el carmín de bario se decolora totalmente con menor concentración de NaOH, que la requerida para decolorar el ac. carmínico. Ruptura del enlace Ba---O=C .
- 2) Al variar la concentración de la sal de Ba a soluciones de igual concentración de ac. carmínico , el máximo de absorción en el UV-Visible permaneció constante a 524nm. En cambio con el carmín de torio , el máximo variaba con la concentración del nitrato de torio.
- 3) En el espectro IR de los complejos mencionados la banda de absorción en 1733-1706 cm⁻¹ debido al grupo dicarbonilo disaturado del ac. carmínico desaparece debido a la interacción M---O=C, y la banda ancha del ac. carmínico a 1215 cm⁻¹ , en los complejos es muy pequeño.

CONCLUSIONES

1a) Para obtener el ácido carmínico de la cochinilla luego del desengrasado, desproteínizado y obtenido el correspondiente carmín de calcio, para disolverlo se deberá usar la cantidad exacta de ácido sulfúrico, y dejar evaporar como máximo un tercio de su volumen.

1b) Al neutralizar una solución acuosa de ácido carmínico con una base fuerte (NaOH) se observó que el ácido carmínico se comporta como un ácido diprótico.

2a) En solución no se forma el carmín de estroncio, siendo la velocidad de formación de los carmines (por la formación de coloración de color violeta) :



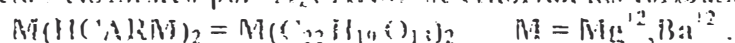
Al trabajar una solución acuosa de ácido carmínico con exceso del ión metálico alcalino (terreo), precipitaron los carmines, excepto el carmín de magnesio.

El carmín de magnesio se obtiene neutralizando una solución de ácido carmínico en metanol con carbonato de magnesio sólido hasta pH 5-6.

El carmín de magnesio es de color violeta oscuro, mientras que los otros carmines (Ca, Sr, Ba) son de color violeta-negro.

2b) Al determinar la composición de los carmines en solución usando el método de Job, se obtuvo que el número de ligandos para el caso del Mg, Ba(+2) fue de $n=2$ y para el caso del Ca, Sr(+2) $n=1$.

Si denotamos al ácido carmínico por H_2CARM se tendrían las fórmulas:

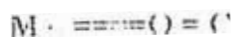


2b1) Para obtener el máximo de absorción de los carmines en el UV-VISIBLE se debe trabajar con soluciones de concentraciones del orden de 10^{-4} - 10^{-5} M y a pH 5-6.

2b2) El espectro visible de estos carmines presentan un máximo de absorción a 524 nm (el ácido carmínico lo presenta a 494 nm), en cambio en el espectro UV de éstos carmines no presentan el alto de banda de absorción del ácido carmínico a 270-280 nm.

2c) El coeficiente de absortividad (L/gcm) varía en el orden $\epsilon_{\text{Mg}}^{+2} > \epsilon_{\text{Ba}}^{+2} > \epsilon_{\text{Ca}}^{+2}$

2d) Comportamiento complejo de éstos carmines se demostró por su comportamiento frente a las bases fuertes (NaOH), los carmines son más sensibles debido a la ruptura del enlace:



2e) Además en los complejos desaparece la banda de absorción a 1706 - 1733 cm^{-1} del dicarbonilo insaturado del ácido carmínico, y la banda ancha de este colorante a 1215 cm^{-1} es muy pequeña.

BIBLIOGRAFIA

1. Ullman, **Enciclopedia der technischen Chemie**, Auflage 1956, 7. Band pag. 108
Otto Dimroth Ann. der Chemie 399, 1913.
2. Elsevier, **encyclopedia of organic chemistry** Edit. Joseph Radt, vol XIII N.Y., 1946, pag 673-684.
3. Bhatia, **Venkataraman**, Indian J. Chem. vol 3, February 1956 pag 92-93
H. Hlasiwetz und A. Jurbowski Ann. der Chemie, Band 141, 1907.
4. H. A. Allen and Haynes, **Journal Chemical Society** 1959, pag 1-36
Ferkin and Wilson, **Journal Chem Soc Trans** 1903, pag 75
5. **Index colour**, pag 1753-1959
6. **Comercial Organic Analysis** by Alfred H. Allen 3era Edit. vol III pag London, W. Churchill (1901), pag 465.
Therpe Edward, **Dictionary of applied chemistry** vol II Boneman Green and Co London, 3era ed. (1923), pag 303-304
7. J. Stanek, **und andere Verfahren zur Abtrennung von Aminsauren** Deutsche Patentamt DE 9319756A 21. May, 1983
Vysoka Skola chemicka Technologicika Praha, CS)
8. Montes, **Extraccion de acido parminico**, Tesis Bachiller en Quimica, UNICH, Lima, 1977 (pag. 3-13)
9. Danilo Alveiro, **Extraccion de acido parminico con empleo de alcohol** Tesis de Bachiller en Quimica, 1977.
The Merck Index, Ed. Pub. Merck and INC USA, New Jersey 10ma ed. 19
10. **Encyclopedia of Chemical Technology**, vol XII, 1954, pag 746
11. **Exhaustion Handbuch der Organischen Chemie** Band 13/7 4. Auflage 1976, pag. 6697.
12. Trilok Chand Jain, **Journal Indian Chem. Soc** vol 37, N°11, 1960.
13. **Chemical Abstract**, vol 63, march-april 53300h.
Römpe Chemie Lexicon Band 3 H-L 17. Auflage 1983, pag 2946.

20. Aubrey E. Harvey Jr. and Delmer L. Manniry, J.Am.ChemSoc. 72, 4488 (1950)
21. Angelicci R.J., Técnica y síntesis en química inorgánica. 1a. Ed. Reverté 1979 pág. 133-145
22. Índice Merck. ver ref. 14
23. Alma Miller, J. Plazin, D. Van Slyke. Journal. Biol. Chem. vol 176 pág. 1401 (1948)
24. Gilbert H. Ayres Análisis Químico cuantitativo pág. 606, Ed. Harla (México).
25. INASEA FCIII 11.12.93.0051.14.673777.
26. Analytical Methods for Absorption Spectrophotometry Perkin Elmer, 1976.
27. Manual Specord 75R Carl Zeiss Jena.
28. M.J. Schwing-Weill Analyse Spectrophotométrique de l'acide carminique (EN). Ed: Colodot S.A. Paris p. (28 p) 1986
29. Jc. Rossoti Determ. of Stability Constant.
30. M. Calvin and K.W. Wilson "Stability of Chelate Compound" J. Am. Chem. Soc. 67.2003, (1945).