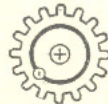


# QUIMICA INDUSTRIAL

PUBLICACION CIENTIFICA TECNICA E INFORMATIVA DE LA  
ASOCIACION DE QUIMICOS INDUSTRIALES DEL URUGUAY

AÑO XIII — VOL. VI  
NUM. 2



JULIO - DICIEMBRE  
1960

## COMISION DE REVISTA

Director-Redactor Responsable:  
Quím. Ind.  
GLADYS REY DE DELLACHA

Administrador:  
Quím. Ind. OMAR J. ROSSELLI

Secretario:  
Sr. WALTER SUAREZ

Colaboran en este número:  
Q. Farm. J. W. GREZZI  
Q. Ind. R. W. MARTRES  
Dr. en Química: JORGE J. RONCO  
Q. Ind. DARIO L. RIZZO  
Q. Ind. WALTER DIBARBOURE  
Q. Ind. MANUEL E. CANOSA

Dirección y Administración:  
Avda. AGRACIADA 1464 - Piso 13  
Montevideo - Uruguay

## SUMARIO

	Pág.
AUTORIDADES .....	42
EDITORIAL .....	43

## SECCION CIENTIFICA

LA POLAROGRAFIA APLICADA A LA INDUSTRIA DE LOS PLAGUICIDAS. DETERMINACION DEL ISOMERO GAM- MA DEL 1, 2, 3, 4, 5, 6 - HEXACLOROCICLOHEXANO. SU APLICACION AL ESTUDIO DE GARRAPATICIDAS.— J. W. Grezzi y R. W. Martres .....	45
TECNOLOGIA DE LAS OPERACIONES Y LOS PROCESOS DE LA INDUSTRIA QUIMICA. II. (Continuación). — Dr. en Química Jorge J. Ronco .....	51
CONFERENCIA PRONUNCIADA EN LA AGRUPACION UNI- VERSITARIA SOBRE EL TEMA "SEGURIDAD INDUS- TRIAL". — Q. I. Dario L. Rizzo .....	64
FERTILIZANTES EN EL URUGUAY, LEGISLACION, IMPOR- TACION, FABRICACION, CONSUMO. — Q. Ind. Walter Dibarboure .....	79

- ◆ Precio de un ejemplar: \$ 3.00 moneda nacional. Suscripción por volumen \$ 12.00 moneda nacional.
- ◆ **Fotocopias y microfilms.** — Se remitirán a requerimiento de los lectores, fotocopias y/o microfilms de los artículos publicados. El precio de los microfilms es de \$ 1.00 por página (en negativo). Las copias fotostáticas se remitirán a \$ 1.00 por página (en negativo). En ambos casos se recargará el costo de franqueo.
- ◆ Esta revista se remite gratuitamente a los socios, a las publicaciones que mantengan canje regular con ella y a las instituciones científicas nacionales que lo soliciten.
- ◆ SE SOLICITA CANJE, ON PRIE L'ECHANGE, EXCHANGE SOLICITED, PREGIAMIO IL CAMBIO, PEDESE PERMUTA.
- ◆ Los apartados se solicitarán al presentar los originales y serán de cuenta de los autores.

La Asociación de Químicos Industriales y la Dirección de QUIMICA INDUSTRIAL no siempre se solidarizan con las ideas y juicios emitidos en los artículos de los cuales son responsables sus autores.

# La polarografía aplicada a la industria de los plaguicidas.

## Determinación del isómero gamma del 1, 2, 3, 4, 5, 6 - hexaclorociclohexano.

### Su aplicación al estudio de garrapaticidas.

J. W. GREZZI Y R. W. MARTRES

#### RESUMEN:

Se efectúa una introducción sobre la aplicación de la Polarografía a la industria de los plaguicidas.

En la aplicación concreta al caso del isómero gamma del 1,2,3,4,5,6-hexaclorociclohexano se estudian tres métodos y se da la técnica adoptada para la determinación del mismo en el hexacloruro de benceno técnico, en las pastas garrapaticidas y en la fracción decantada del ensayo de estabilidad de las suspensiones en agua.

La necesidad de determinar la forma activa de un plaguicida en mezclas con otras formas no activas, ha llevado a la aplicación de métodos físicos y electroquímicos capaces de dosificar por ejemplo, un isómero en presencia de otros, cosa que por lo general no es posible con las técnicas clásicas de análisis.

Por ejemplo la Polarografía ha sido particularmente útil en varios casos y se aplica al control de proceso y de producto terminado en la síntesis de algunos plaguicidas y al control de materia prima y producto terminado en la industria manufacturera de preparados insecticidas para determinados usos, a partir de productos técnicos de otro origen. En nuestro país por ejemplo, producción de garrapaticidas a partir de hexacloruro de benceno importado.

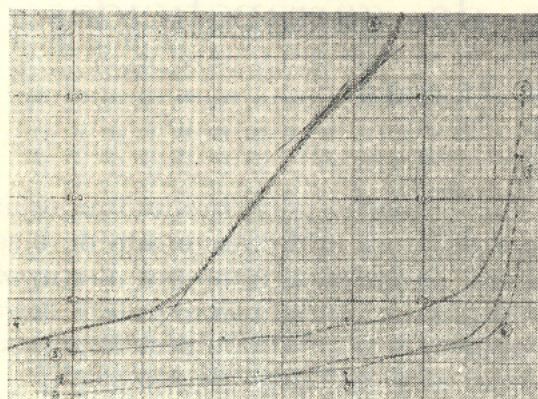
Así el método polarográfico ha resultado valioso en la determinación de insecticidas inorgánicos que por lo general presentan la onda polarográfica correspondiente a algún catión pesado (caso del plomo en el arseniato de plomo).

Dentro de los plaguicidas orgánicos se ha aplicado con éxito en el caso del Gammexane-Lindane, DDT, Spergon (tetracloro-p-benzoquinona), Arasan (disulfuro de tetrametiltiuram), Phygon (2,3-dicloro-1,4-naftoquinona) como así también en los nuevos compuestos fosforados: Bayer L 13/59 (0,0-dimetil-2,2,2-tricloro-1-hidroxiethylfosfato), Parathion (0,0-dietil O, p-nitrofeniltiofosfato), Malathion (S-(1,2-dicarbetoxyethyl)-0,0-dimetilditiofosfato), etc.

#### TEORIA:

De los 16 isómeros teóricamente posibles del  $C_6H_6Cl_6$ , cinco son los que comúnmente se encuentran en el hexacloruro de benceno técnico: alfa, beta, gamma, delta y épsilon. De éstos, el alfa es el más abundante y el gamma el de más actividad biológica, en tal forma que el poder insecticida de este producto se expresa por su contenido en isómero gamma. Este isómero es el más fácilmente reducible en el cátodo gotero de mercurio, y en determinadas condiciones, el único reducible.

La aparente contradicción que existe entre varios autores referente a afirmar o negar la reducibilidad de los otros isómeros, se debe fundamentalmente al electrolito soporte utilizado. En realidad los isómeros alfa, beta y delta son reducibles, pero a potenciales más elevados que el gamma, y muchas veces, más elevados que el potencial correspondiente a la reducción del electrolito soporte, en tal forma que en la curva intensidad-potencia no se observa onda polarográfica del isómero, antes de que comience la reducción del electrolito soporte. Ver fig. 1, curvas 5, 6 y 7. Esto sucede con la mayoría de los utilizados, como ser sales de litio, sodio y potasio.



**FIGURA 1**

Soluciones en alcohol al 50% con KI al 1% y gelatina al 0.005% (método de la Org. M. de la salud).

- Curva 4: 0.1g gammexano/100 ml.
- Curva 5: 28mg isómero alfa/100 ml.
- Curva 6: 4 mg. isómero beta/100 ml.
- Curva 7: 4 mg isómero delta/100 ml.

En cambio, los autores que destacan la reductibilidad de todos los isómeros, han utilizado electrolitos soporte que permiten aplicar potenciales más negativos sin reducirse ellos mismos. Así Schwabe (1), utilizando ioduro de tetraetilamonio, observó la reducción de los isómeros alfa, beta y delta (además del gamma) y determinó sus potenciales de media onda:  $-2.02$ ,  $-2.15$  y  $-2.08$ , respectivamente.

De cualquier modo, los potenciales de media onda de estos isómeros están lo suficientemente alejados como para permitir obtener la onda del isómero gamma libre de interferencias provocadas por los otros isómeros.

Sin embargo, en el producto técnico se han identificado otros derivados clorados

tales como mono-, di- y triclorobenceno, hepta- y octoclorociclohexano (2). De estos, el heptaderivado en particular puede interferir cuando se encuentra en cantidades apreciables y algunos autores han propuesto diversas técnicas para estos casos. Uno de los métodos usados en este trabajo trata de corregir esa interferencia mediante un método empírico.

La proporcionalidad entre la intensidad de la corriente de difusión y la concentración de isómero gamma, tal como lo establece la ecuación de Ilkovic, para determinadas condiciones y manteniendo las demás variables constantes, ya ha sido comprobada por varios autores.

## MATERIAL:

### Equipo:

Las curvas polarográficas correspondientes al método de Dragt fueron obtenidas con un equipo Lange compuesto por polarómetro y galvanómetro de espejo con registrador de pluma a célula fotoeléctrica acoplado.

El resto de las medidas se efectuaron con un polarógrafo Sargent registrador a pluma modelo XXI, que posee un potenciómetro registrador Brown.

### Célula:

Se utilizó una célula H del tipo de Lingane y Laitinen (3) con electrodo de calomel saturado como electrodo externo de referencia conectado eléctricamente con la solución mediante puente de agar-KCl y placa de vidrio poroso (\*).

### Capilar:

Se utilizaron capilares comerciales de diámetro uniforme. Para una presión de mercurio de 50.0 cm. se tuvo un tiempo de goteo  $t = 4.9$  s. y un flujo de mercurio  $m = 1.6$  mg./s., en agua destilada y con circuito abierto.

Como disposición del capilar y depósito de mercurio se usó la de Lingane y Laitinen (3), que permite una fácil medida de la presión.

### Termostato:

Desde que el coeficiente de temperatura de la corriente de difusión por lo general es alrededor de 1.3 % por grado

(\*) Trabajo en vidrio realizado por el Bach. L. A. Escarcena.

centígrado (4), las medidas precisas se efectuaron en un termostato Krebs a  $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ , con bulbo sensible a tolueno.

Las medidas rutinarias de comparación de una solución problema con una tipo se efectuaron simplemente a temperatura ambiente ( $20$  a  $24^\circ\text{C}$ ), dejando las soluciones cierto tiempo luego de preparadas como para suponer que sus temperaturas fueran aproximadamente iguales.

#### Reactivos:

Se dispuso de muestras de isómeros alfa, beta y delta puros Merck.

Como sustancia tipo se usó un Lindane con una pureza de 99.8 %. Como control se determinó su punto de solidificación por el método de la Organización Mundial de la Salud (5), obteniéndose un valor de  $112.0^\circ\text{C}$  que corresponde a una pureza mínima de 99 %. Nakajima y Matsuura (6) obtuvieron para un producto similar, un valor de  $112.50^\circ\text{C}$ .

Como supresor de máximo se usó gelatina en polvo para uso bacteriológico.

Antes del registro de la curva las soluciones fueron desaireadas haciéndoles pasar nitrógeno durante quince minutos. Se utilizó el gas comercial de cilindros que se hizo pasar previamente por una solución acuosa de sal vanadosa para retener el oxígeno que pudiera contener (7). Antes de burbujear en la solución se le hizo pasar por uno o dos frascos lavadores que contenían una solución acuosa del solvente orgánico usado, de composición y temperatura similar a la de la muestra a los efectos de evitar una posible modificación de su concentración por arrastre de solvente.

El resto de los reactivos fueron productos Merck para análisis.

#### MÉTODOS:

La determinación polarográfica de isómero gamma se aplicó:

- 1º Al hexacloruro de benceno técnico, materia prima para la elaboración de las pastas garrapaticidas.
- 2º A las pastas garrapaticidas preparadas.
- 3c A la fracción decantada resultante en el ensayo de estabilidad de las suspensiones en agua.

Para ello se ensayaron tres métodos:

A. — Método de Dragt (8).

Trata de corregir la interferencia del heptaclorociclohexano mediante un recurso gráfico al determinar la altura de onda.

Es un método laborioso que exige la preparación de varias soluciones con solventes orgánicos, algunas de las cuales deben prepararse diariamente. Por otra parte, el uso de acetona como solvente hace que haya que extremar los cuidados para evitar volatilizaciones. Es necesario disponer de isómeros alfa, beta y delta puros, en especial libres de gamma, ya que una mezcla de éstos con cantidades conocidas de gamma se usa como solución tipo. Además se efectúa una corrección por ensayo en blanco, restando a la altura de onda una ligera reducción que se observa en la curva de la solución que contiene estos isómeros no activos. Nosotros hemos notado en algunos casos valores demasiado altos para esta corrección lo que se debería a contaminación de los isómeros con gamma.

Hay que destacar sin embargo, que se obtienen ondas bien formadas y reproducibles. Ver curva de la fig. 2.

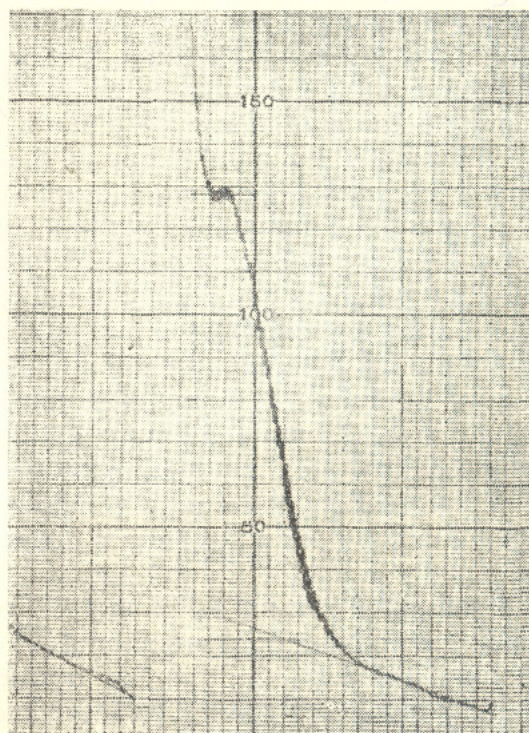


FIGURA 2

Curva obtenida para el gammexane de acuerdo con la técnica de Dragt.

La determinación por este método en las pastas garrapaticidas, se efectuó haciendo una toma de ensayo doble a la indicada para el hexacloruro de benceno técnico, extrayendo el isómero gamma con 80 ml. de acetona y continuando con las indicaciones de Dragt.

B. — Método Norma de la Organización Mundial de la Salud (9).

Este no es otro que el método de Ingram y Southern (10).

Varios inconvenientes presente el ioduro de potasio utilizado como electrolito soporte.

Ya sus autores destacan que la onda no es muy normal en este medio.

No se observa una corriente límite definida y en muchos casos se reduce a una leve variación de la pendiente de la curva. Ver fig. 1, curva 4. Es reproducible sólo en condiciones rigurosamente standard.

Por otra parte, el ioduro de potasio tiende a reaccionar con el isómero gamma liberándose iodo. La aparición de iodo libre en la solución final, invariablemente estuvo acompañada de un resultado erróneamente bajo para el contenido en isómero gamma. Esta liberación de iodo es favorecida por la temperatura; de ahí la necesidad de enfriar antes de mezclar la solución del isómero gamma en alcohol absoluto con la solución acuosa de ioduro de potasio. Así una solución que fue calentada antes de efectuar la mezcla dió una altura de onda aproximadamente 20 % menor que otra preparada con previo enfriamiento, además de notarse visualmente una mayor liberación de iodo. Pero aún enfriando suele aparecer iodo y por lo tanto datos bajos. Aún los datos aceptados como más correctos de los obtenidos por este método para el hexacloruro de benceno técnico, resultaron bajos con respecto a los obtenidos por los otros métodos, pese a que al no incluir corrección para el heptaclorociclohexano podrían esperarse datos altos.

De ninguna manera es un método adecuado para Norma Internacional y dadas las reservas con que fue aceptado por el Comité de Expertos en insecticidas de la Organización Mundial de la Salud por no contar con datos suficientes, es de esperar que en próximas revisiones sea sustituido por métodos más adecuados.

C. — Método de Sanjiva, Subrahmanya y Rao (11).

Finalmente hemos adoptado este método con ligeras variantes.

En el electrolito soporte usado (acetato de sodio 0.5 M — cloruro de litio 0.1 M en alcohol etílico al 50 %), se obtienen ondas bien formadas con corrientes límites por lo general netas. Ver curva de la fig. 3.

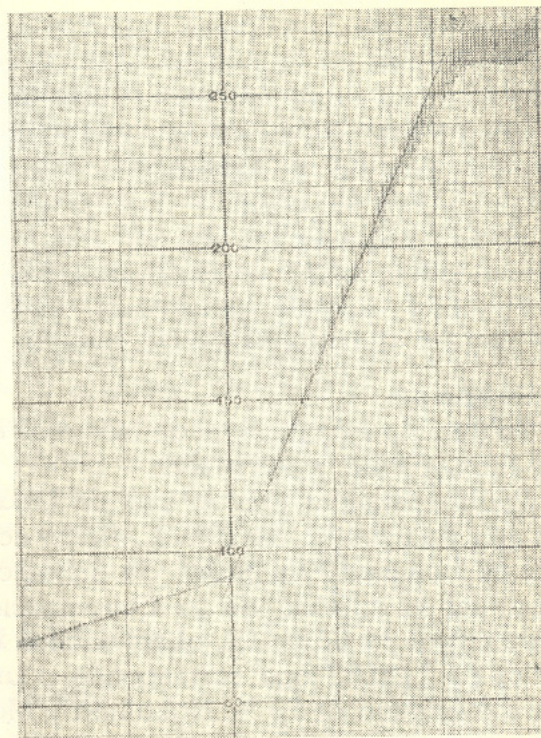


FIGURA 3

Alcohol etílico 50% — Acetato de sodio 0.5 M  
Cloruro de litio 0.1 M — Gelatina 0.005 %  
Pasta garrapaticida 0.2g/100 ml.

Además es un método simple que no requiere reactivos difíciles de conseguir ni laboriosidad en la preparación de la solución y con él hemos obtenido resultados concordantes con los del método de Dragi.

#### Supresión de máximos.

Si bien en dioxano como solvente, los autores utilizan gelatina cuando la concentración de isómero gamma es mayor a  $2.0 \times 10^{-3}$  M y sólo en una concentración de 0.001 %, en alcohol utilizan 0.004 por ciento para cualquier concentración. Nosotros hemos encontrado la aparición de máximos en nuestra concentración de trabajo ( $0.3 - 0.6 \times 10^{-3}$  M) al no usar gelatina. Ver curva de la fig. 4.

Además una concentración de 0.001 % no fue suficiente para suprimirlo, como tampoco 0.002 % (ver fig. 5, curva 1) y 0.004 % lo fue sólo en algunos casos y en otros no (ver curvas de la fig. 6). En cambio una concentración de 0.005% suprime el máximo en la casi totalidad de los casos y es por otra parte una concentración corriente en la técnica polarográfica, por lo que la hemos adoptado.

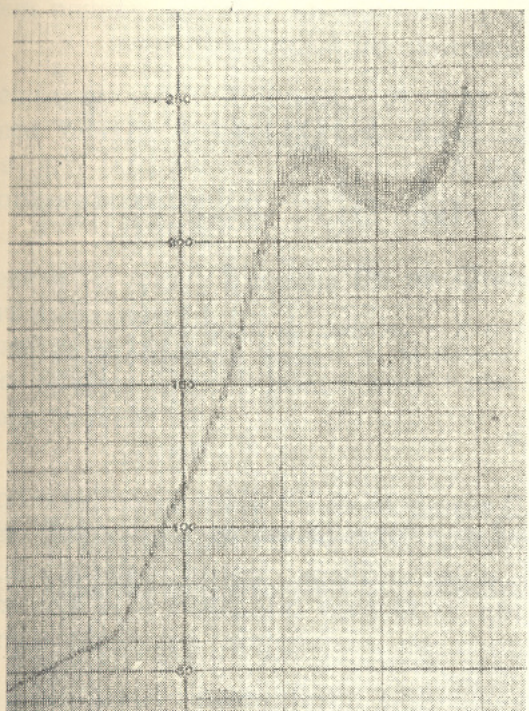
#### Técnica.

En definitiva, la técnica tal como la hemos realizado, es la siguiente:

Hacer una toma de ensayo de aproximadamente 0.1 g. de hexacloruro de ben-

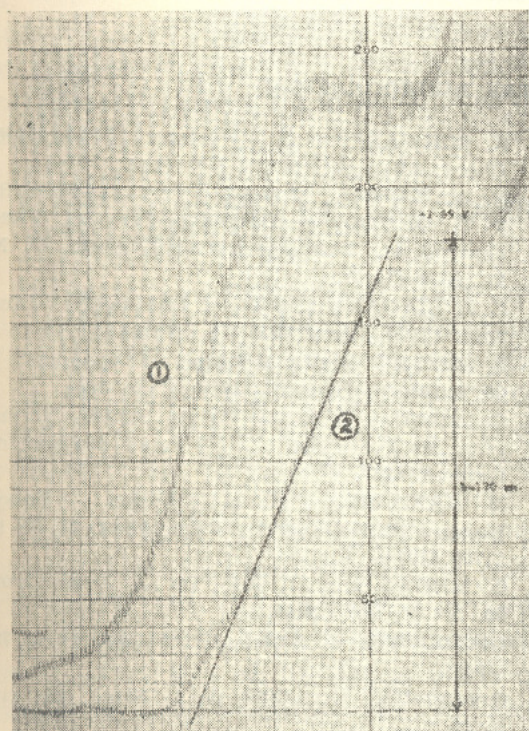
ceno técnico o de 0.2 g. de pastas garrapaticidas.

Disolver en 50 ml. de alcohol absoluto en un matraz aforado de 100 ml.



**FIGURA 4**

Alcohol etílico 50% — Acetato de sodio 0.5 M  
Cloruro de litio 0.1 M — Isómero gamma puro  
14mg/100 ml. — Sin gelatina



**FIGURA 5**

Curva 1:

Alcohol etílico 50% — Acetato de sodio 0.5 M — Cloruro de litio 0.1 M — Isómero gamma puro 14mg/100 ml. — Gelatina 0.002%.

Curva 2:

Ejemplo del método de medida de altura de onda.

Agregar aproximadamente 45 ml. de una solución acuosa 1 M en acetato de sodio y 0.2 M en cloruro de litio.

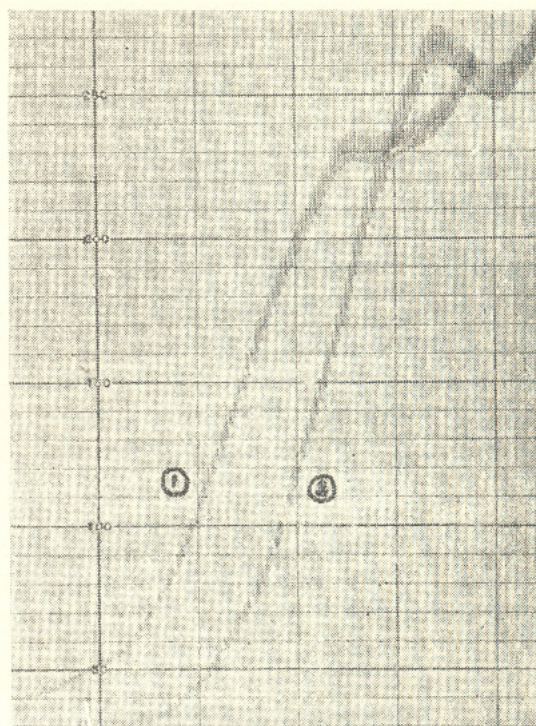
Agregar 1 ml. de una solución de gelatina al 0.5 % recientemente preparada.

Dejar enfriar a la temperatura de enrase.

Enrasar con la solución de acetato de sodio — cloruro de litio.

Pasar una porción adecuada a la célula polarográfica, desairear como se indicó y registrar entre  $-0.50$  y  $-1.70$  V utilizando una sensibilidad y amortiguamiento adecuados.

En nuestro caso, contando con una escala del registrador de 280 mm., fue conveniente una sensibilidad de 0.030 microamperios/mm.



**FIGURA 6**

Alcohol etílico 50% — Acetato de sodio 0.5 M  
Cloruro de litio 0.1 M — Gelatina 0.004%.

Curva 1:

14mg isómero gamma/100 ml.

Curva 2:

0.1g gammexán/100 ml.

### Medida de la altura de onda.

Utilizamos el siguiente método gráfico:

Trazar una recta que promedie las oscilaciones del registrador y siga la dirección de la línea base.

Hacer lo mismo con la parte ascendente de la onda.

Marcar el punto medio de las oscilaciones a  $-1.65$  V.

Como altura de onda tomamos la distancia vertical entre la intersección de las dos rectas y el punto medio a  $-1.65$  V. El método está ejemplificado en la fig. 5, curva 2.

La elección de la intensidad  $\alpha$  —1.65 V como intensidad límite, reside en que esa tensión es la que más generalmente coincide con el "plateau" de la onda.

### Observaciones.

Es de hacer notar que las soluciones de isómero gamma puro en alcohol absoluto no son estables y su contenido en este isómero va decreciendo en función del tiempo, como lo demuestra el siguiente ensayo mediante el cual se determinó la altura de onda de tomas alícuotas iguales de la misma solución madre, a intervalos de tiempo diferentes:

	Altura de onda en mm. (sensibilidad = 0.030 uA/mm.)
Inicial	125
A las 24 horas	120
A los 4 días	109
A los 8 días	81

De aquí surge que la solución tipo debe ser recientemente preparada.

### Resultados numéricos.

Se dan a continuación los datos promedio obtenidos por los tres métodos para el hexacloruro de benceno técnico. Los resultados corresponden a la misma partida del producto y están expresados en contenido en isómero gamma %:

Método de Dragt	Método de la O. M. de la S.	Método de S. S. y R.
14.7	13.6	14.6

### Ensayo de estabilidad de las suspensiones de garrapaticidas en agua.

La efectividad de un baño para ganado a base de hexacloruro de benceno en el combate de la garrapata depende, además del contenido en isómero gamma y entre otras cosas, de la eficacia del agente estabilizante de la suspensión en agua del mismo.

Para ensayar dicha eficacia efectuamos el siguiente ensayo, adaptación de la Norma de la Organización Mundial de la Salud (12):

En una probeta de 100 ml. con tapón de vidrio colocar un gramo de la pasta problema.

Agregar agua a 30°C hasta completar los 100 ml.

Agitar invirtiendo la probeta 30 veces en un minuto.

Dejar decantar en un baño de agua a 30°C durante 30 minutos.

Extraer con cuidado los 9/10 superiores de la suspensión.

En el décimo inferior determinamos polarográficamente el isómero gamma, con la técnica ya descrita.

El porcentaje de isómero gamma que se mantuvo en suspensión será:

$$\frac{1000(A - B)}{9A} \text{ siendo } A = \text{mg. de isómero gamma contenidos en el gramo de garrapaticida.}$$

$$\text{siendo } B = \text{mg. de isómero gamma determinados polarográficamente en el décimo inferior.}$$

El siguiente es un ejemplo de los datos obtenidos para un garrapaticida. Los datos polarográficos fueron determinados según la técnica adoptada y el isómero gamma en suspensión calculado como se indicó.

Contenido en isómero gamma en el garrapaticida .....	8.4 %
Contenido en isómero gamma en la toma de ensayo .....	84 mg.
Isómero gamma decantado .....	43.7 mg.
Isómero gamma en suspensión ..	53 %

### CITAS BIBLIOGRAFICAS

- (1) K. SCHWABE. — Z. Naturforsch. 3, 217 (1948). Chem. Abstr. 43, N° 8, 2896 (1949).
- (2) N. NAKAJIMA, M. SUZUKI, Y. KATUMURA y T. OKUEO. — Botyu-Kagaku (Sci. Insect control) 11, 3-11 (1949). Chem. Abstr. 43, N° 21, 8602 (1949).
- (3) J. J. LINGANE and H. A. LAITINEN. — Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 11, N° 504 (1939).
- (4) L. MEITES. — "Polarographic Techniques", p. 35, Interscience Publ., New York, 1955.
- (5) Organisation Mondiale de la Santé, "Normes pour les Pesticides", p. 32, Palais des Nations, Genève, 1957.
- (6) M. NAKAJIMA y T. MATSUURA. — Botyu-Kagaku 19, 19-25 (1954). Chem. Abstr. 48, N° 19, 11709 (1954).
- (7) L. MEITES and T. MEITES. — Anal. Chem. 20, N° 10, 984 (1948).
- (8) G. DRAGT. — Aanal. Chem. 20, N° 8, 737 (1948).
- (9) Organisation Mondiales de la Santé, loc. cit., p. 26.
- (10) G. B. INGRAM and H. K. SOUTHERN. — Nature 161, 437 (1948). Chem. Abstr. 42, N° 11, 3895 (1948).
- (11) U. SANJIVA, R. S. SUBRAHMANYA and M. R. A. RAO. — J. Indian Inst. Sci., 36 A, N° 1, 36 (1954).
- (12) Organisation Mondiale de la Santé, loc. cit., p. 130.