

Determinación analítica del ácido 2-cloro-etano fosfónico por valoración de cloruros, utilizando el método de Mohr

B. SLUTZKY, A. LARA Y R. LÓPEZ PLANES.

*Grupo Independiente de Análisis y Dpto. de Fermentaciones,
Centro Nacional de Investigaciones Científicas, La Habana,
Cuba.*

Recibido: 28 de marzo de 1974

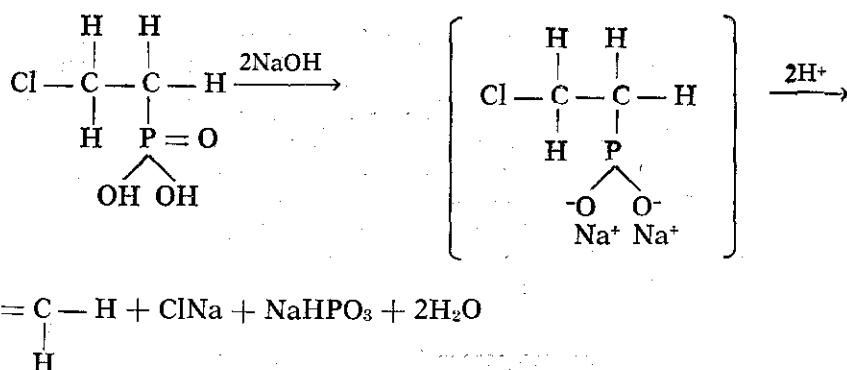
ABSTRACT. Florel or Eletrel used as a growth regulator as a fruit ripening and other applications, has 2-chloroethanephosphonic acid as active agent. This acid (CEPA), breaks down in the presence of a base and within the plant tissue, to form ethylene with an apparent release of chloride and phosphonate. The regulatory effects have been attributed to the liberation of ethylene. That the gas involved is ethylene was determined by gas chromatography. This method is not easily available in our experimental conditions when this product is applied to plantation. This paper describes a rapide procedure for the determination of chloride from CEPA by the Mohr method for values of pH higher than 6.5 and by the Volhard method for pH lower than 6.5. Differents values of concentration of Cl^{-1} produced were found according to the amount of CEPA by means of gaseous chromatography of ethylene. The suggested method is rapid, simple and it requires neither high analyst nor expensive apparatus. Considerations about the cinetic of the reaction of CEPA decomposition in the laboratory conditions are included.

RESUMEN. El producto comercial "Florel" o "Eletrel", utilizado como desverdizante, agente madurador de frutas y vegetales, y otras aplicaciones, tiene como materia activa el ácido 2-cloro-etano fosfónico (CEPA). Este se descompone por variaciones de pH dentro del protoplasma vegetal, produciendo un mol de etileno, un mol de cloruro y un mol de ácido fosfónico por mol de CEPA. El etileno formado es el agente que influye sobre el metabolismo de maduración. La literatura señala la determinación del etileno producido por cromatografía gaseosa. Este método no es fácilmente asequible en las condiciones experimentales de aplicación del producto en el campo. En este trabajo se propone valorar, el cloruro formado en la descomposición del producto con NaOH, por el método de Mohr para pH mayor de 6.5 y el de Volhard para pH menor de 6.5. Se encontraron valores de concentración de

ion cloruro producido, concordantes con la cantidad de CEPA referida en el producto comercial mediante cromatografía gaseosa del etileno. El método propuesto para la determinación de Cl^- es sencillo, rápido y no requiere personal especializado ni equipos costosos. Se incluyen consideraciones sobre la cinética de la reacción de descomposición del CEPA en condiciones de laboratorio.

INTRODUCCION

El ácido 2-cloro-etano-fosfónico conocido como CEP, CEPA, ETHREL o ETHEPHON (este último nombre es el propuesto por los organismos de normalización), es absorbido por los vegetales y provoca variados efectos reguladores sobre las funciones de las plantas. Estos efectos se atribuyen a la liberación de etileno^{1,2} en la descomposición del CEPA, debido a las variaciones de pH en el protoplasma vegetal o por efecto directo de solución de NaOH según la siguiente ecuación:



Se ha comprobado la liberación de 1 mol de etileno por mol de CEPA, habiendo sido determinado el etileno cuantitativamente por cromatografía de gases y cualitativamente el cloruro por nitrato de plata, sin llegar a una comprobación cuantitativa de cloruro de acuerdo con la reacción anterior. La literatura plantea, como uno de los métodos para la obtención de los ácidos fosfónico, la acción de los alquil-derivados sobre los fosfatos, lo que abunda en la aceptación de este mecanismo de descomposición del CEPA.^{1,3,4}

El CEPA es probablemente uno de los productos más investigados actualmente en cuanto a sus efectos sobre las plantas y su aplicación a variadísimos fines en la agricultura.

En nuestro país tiene amplio futuro de aplicación en cítricos, piña, tomate,^{5,6} etc., aunque hasta el momento está en fase investigativa.

El motivo fundamental del presente trabajo ha sido encontrar un método analítico sencillo y práctico para determinar la concentración de CEPA en el producto comercial o en las soluciones preparadas para la aplicación en el campo, método que no requiere personal calificado ni equipos caros y especializados como sucede con la cromatografía gaseosa.

Nos hemos basado en la reacción de descomposición del CEPA a que aludimos anteriormente, suponiendo la formación de un mol de cloruro por mol de CEPA descompuesto. De acuerdo con este criterio, hemos realizado un estudio de la cinética de descomposición del producto con el objeto de ajustar el método analítico de determinación. El carácter reductor del fosfito frente a la Ag^{+1} no parece interferir en la valoración de cloruros por los métodos de Mohr y Volhard ya que el ión fosfito como agente reductor reacciona muy lentamente frente a los agentes oxidantes.

MATERIALES Y METODOS

Se utilizaron los siguientes productos:

Hidróxido de sodio AR

Florel de la Amchen Products.

Ingredientes activos: Ethepron - 3.9%

Ingredientes inertes: 96.1%

Ethrel de 48% de m. a.

Ethrel concentrado (62% m. a.) Compañía Francesa de Productos Industriales (con licencia de Amchem Products).

Soluciones 0.1 y 0.01 N de AgNO_3 .

Soluciones 0.1 N de KSCN.

Reactivos para el método de determinación de compuestos no saturados por bromación.⁷

Cuando el pH de las soluciones era menor de 6.5 se utilizó para valorar cloruros el método de Valhard⁸ y el método de Mohr cuando el pH era superior a 6.5 e inferior a 9.5.

En la determinación de etileno se utilizaron el método general de bromación⁷ para compuestos no saturados y la cromatografía de gases.⁹ Se utilizaron soluciones de CEPA entre 0.15 M y 0.20 M y el valor inicial de pH varió en un conjunto de determinaciones de 6 a 8, obtenido por adición de sol. de NaOH 0.8 M.

Se llevaron a cabo valoraciones sucesivas a diferentes valores de pH hasta un valor tal que no variara la concentración de Cl^- , manteniendo las mezclas reaccionantes en erlenmeyers de 250 ml y a temperaturas de 25°C, 50°C y 90°C en cada caso.

Se realizaron tres tipos de experiencias con el objeto de ajustar la influencia de las concentraciones iniciales, el pH inicial y la temperatura:

Experiencias a 25°C.

1. Se mezclaron 70.0 ml de solución de Florel (3.9% de m. a.) con 53.0 ml de solución 0.8 M de NaOH, siendo el pH de la solución al acabar de mezclar ambos productos, igual a 8. Se procedió a determinar la concentración de cloruros a intervalos regulares de tiempo, determinándose el pH de la mezcla al realizar cada valoración.

Este tipo de experiencia se repitió para concentraciones iniciales similares con Ethrel (48% m. a.) y con el producto comercial de 62% m. a. y a los valores de pH iniciales de 6 y 7 respectivamente.

Experiencias a 50°C.

2. Se mezclaron 100 ml de Ethrel (48% m. a.) diluido 10/100 con 70,0 ml de solución NaOH 1M siendo el pH de la solución al acabar de mezclar ambos productos igual a 8.

Se determinó la concentración de cloruros a intervalos regulares de tiempo.

La mezcla reaccionante se mantuvo a 50°C.

Este tipo de experiencia se repitió para concentraciones iniciales similares con el producto comercial de 62% de m. a.

Experiencias a 90°C.

3. Se realizaron experiencias similares a 90°C.

En todos los casos a cada determinación de Cl^- correspondió una determinación del pH en el momento de la titulación.

RESULTADOS Y DISCUSION

A través de todas las experiencias se comprobó la producción gradual de cloruro paralelamente a la de etileno.

En las Tablas I, II, III y IV, se reportan resultados obtenidos en valores de Cl^- para distintos tiempos de reacción y los valores del pH en cada instante. También se reportan las concentraciones de CEPA a partir de la concentración inicial y de la $[\text{Cl}^-]$ determinada por valoración, así como los inversos de las concentraciones de CEPA. (1/F).

TABLA I

Floreel de 3.9% P/P		$t = 25^\circ\text{C}$	$\text{pH} = 8$
Tiempo (h)	$[\text{Cl}^-]$ mol/L		
0	—	$1/F_0 = 6.5$	8.0
3.7	0.062	10.8	7.2
6.0	0.080	13.8	7.0
8.6	0.092	16.0	7.0
12.5	0.106	20.9	6.7
17.5	0.113	24.4	6.7
48.0	0.141	76.9	6.1
50.0	0.150		6.

A las 48 horas ha reaccionado más del 96%

TABLA II

100 ml Florel (10/100) 70 ml NaOH (1 M)		t = 25°C pH = 8	
Tiempo (h)	[Cl ⁻¹] mol/L	1/F	pH
0	—	1/F ₀ = 6.34	
0.266	0.0115	6.84	8
2.30	0.0399	8.50	7.32
4.53	0.0595	10.18	7.05
7.36	0.0787	12.65	6.9
23.3	0.1247	30.30	6.0
26.7	0.1267	32.25	5.95
31.36	0.1347	43.47	5.9
47.7	0.1467	90.9	5.7

Cuando el pH inicial es igual a 8 y la temperatura es de 25°C se observa que la reacción se ha completado en un 97% prácticamente, cuando han transcurrido unas 50 horas en todos los casos.

En general el % de recuperación de cloruros fue de 96.4 a 98%, concordando siempre, dentro de este rango, la cantidad final de cloruros con la inicial CEPA.

Para valores iniciales de pH iguales a 7 y 6 respectivamente, la reacción no llega a completarse, lo que está de acuerdo con el hecho de que estas cantidades de hidróxido no alcanzan el valor estequiométrico necesario para completar la reacción.

TABLA III

Florel de 48%

$v_F = 100 \text{ ml (10/100)}$

$v_{\text{NaOH}} = 65 \text{ ml/1 M}$

$t = 50^\circ\text{C}$

$\text{pH} = 8$

Tiempo	Cl^{-1}	$1/F$	pH
0	—	$1/F_0 = 4.97$	8
2. h	0.094	9.32	6.8
3.5 h	0.134	14.85	6.2
5.5 h	0.142	16.86	5.9
8 h	0.159	24.20	5.6
14 h	0.191	34.0	5.3

TABLA IV

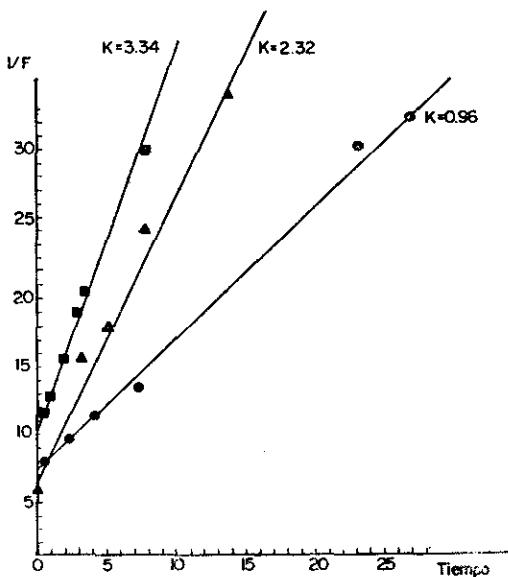
50.0 ml Florel + 28 ml sol 0.8 M de NaOH

$\text{pH inicial} = 7$

$t = 25^\circ\text{C}$

$[\text{Cl}^{-1}] \text{ g/L}$	$[\text{Cl}^{-1}] \text{ mol/L}$	$[\text{F}_0] - [\text{Cl}^{-1}] = F$	$1/F$	Tiempo (h)	pH
0	0	$F_0 = 0.170$	$1/F_0 = 5.88$	0	7.
1.065	0.030	0.141	7.09	3	6.7
1.952	0.055	0.116	18.62	10	6.3
2.627	0.074	0.097	10.30	19	6.28
3.053	0.086	0.085	11.80	27	6.20

Cuando la temperatura de reacción es de 50°C el tiempo en que se completa la reacción es de 14 horas aproximadamente, y en el caso de 90°C es de unas 3-5 horas (Gráf. 1).



Gráf. 1. Cinética de la reacción de descomposición del CEPA pH inicial = 8.

Se calcularon las concentraciones de CEPA residuales a través del tiempo y se encontró que el sistema cumple fonomenológicamente la ecuación,

$$\frac{1}{F} - \frac{1}{F_0} = kt$$

lo que hace suponer una cinética de 2do. orden en cuanto al CEPA, las pendientes de las rectas a 25°C, 50°C y 90°C se determinaron para cada caso, constituyendo dichas pendientes las constantes específicas de velocidad de reacción (Gráf. 1). En la Tabla VI se muestran los valores de K y sus desviaciones standards para cada temperatura.

TABLA V

13.2 ml Ethrel en 200 ml solución

Temperatura: 90°C
pH = 8

Tiempo (h)	Cl	1/F	F
0.5	0.148	10.87	0.092
1.0	0.156	11.90	0.084
1.5	0.164	13.15	0.076
2.17	0.172	14.70	0.068
2.91	0.184	17.85	0.056
3.58	0.190	20.00	0.050

TABLA VI

*Constantes a distintas temperaturas
y su desviación estandar*

T	K	S _K
25°C	0.96	0.087
50°C	2.32	0.40
90°C	3.34	0.23

Se determinaron los valores de la energía de activación entre las temperaturas de 25°C y 50°C y entre las de 50°C y 90°C, dando en el primer caso alrededor de 5000 Kcal y en el segundo unas 2500 Kcal.

Los resultados anteriores hacen suponer una cinética compleja en cuyos aspectos no profundizamos por no ser el objetivo de nuestro trabajo.

Para ajustar el método analítico a tiempos de reacción no mayores de una hora, variamos el pH inicial aplicando el resultado obtenido al estudiar el efecto del pH en los rendimientos de la reacción. En soluciones reguladoras hay un aumento lineal de la cantidad de etileno cuando aumenta el pH⁵.

Utilizando soluciones más concentradas de hidróxido de sodio forzamos la mezcla reaccionante hasta la temperatura de baño de María hirviente lo que reduce considerablemente el tiempo de reacción.

CONCLUSIONES

Ajustando convenientemente concentraciones y temperaturas es posible desarrollar una técnica breve y sencilla que se describe a continuación para determinar la concentración de CEPA en una muestra comercial.

Las conclusiones de nuestro trabajo están contenidas en la siguiente técnica analítica:

Medir con pipeta 5.0 ml de CEPA concentrado, agregarle solución al 10% de NaOH hasta el aforo, en un frasco volumétrico de 50 ml (el pH no debe ser superior a 9.5).

Poner la solución en baño de María hirviente en un erlenmeyer de 100 ml durante 30 m, agitando frecuentemente. Enfriar, tomar pH (que debe estar entre 6,5 y 9,5). Medir 15.0 ml de esta solución, agregar 10 ml de H₂O destilada y valorar con AgNO₃ 0.1N según el método de Mohr.

Para el producto comercial más diluido se toman 20.0 ml de muestra original, se enrasan con el álcali a 50 ml y se sigue igual técnica, utilizando 25.0 ml para valorar. La concentración de cloruro encontrada es igual a la concentración de CEPA en la muestra.

RECONOCIMIENTO

Queremos dejar constancia de nuestro reconocimiento al esfuerzo de la compañera Oneida Correa del CNIC por la realización de los análisis y a la cooperación de la compañera Eolia Treto del INCA, que nos ha facilitado gran parte del producto.

REFERENCIAS

1. GUYOT A. Y C. D. La floración controlada de la piña mediante el Ethrel. Nuevo regulador del crecimiento. Parte 1. *Frutas* 25, 253, 1970.
2. WARNER H. L. Y LEOPOLD A. C. Evolución del etileno a causa del ácido 2-cloroetano-fosfónico. *Plant Physiology* 44, 156, 1969.
3. GUYOT A. Y C. D. La floración controlada de piña mediante el Ethrel. Nuevo regulador del crecimiento. Parte 2. *Frutas* 25, 341, 1970.
4. GUYOT A. Y C. D. La floración controlada de la piña mediante el Ethrel. Nuevo regulador del crecimiento. Parte 3. *Frutas* 25, 427, 1970.
5. ARBOS M. E. Un producto prometedor para facilitar la recolección de la aceituna. *Levante Agrícola*, año IX, 108, 1970.
6. AUDINAY A. Ensayo del control artificial de la maduración de la piña con Ethrel. *Frutas* 25, 695, 1970.
7. WELCHER FRANK J. Standard methods of chemical analysis, 422-423, D. Van Nostrand Company Inc. Sixth Ed. USA, 1963.
8. VOGEL A. I. Química analítica cuantitativa, Vol. I, 356, Edición Revolucionaria, 1960.
9. EDGERTON L. J. Y BLAMPIED G. D. Regulation of Trowth and Fruit maturation with 2-chloroethanophosphonic acid. *Nature* 219, 1968.