

UNIVERSIDAD DE COSTA RICA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUIMICA

**ANALISIS FOTOMETRICO POR EXTRACCION DE BISMUTO  
CON YODURO DE TETRABUTILAMONIO  
EN SOLUCION CLOROFORMICA**

Tesis de grado presentada como requisito parcial  
para optar al grado de Licenciada en Química

GISELLE LUTZ CRUZ

— 1 9 8 0 —

Esta tesis ... presente por la  
Escuela de Química de la Facultad de Ciencias, Universi-  
dad de Costa Rica, como requisito parcial para optar al  
grado de:

**LICENCIADO EN QUIMICA**

*Sadi de Maroto*

Director de la Escuela

*J. Solari*

Director de tesis

**JURADO:**

*[Signature]*

Profesor Revisor

*[Signature]*

Profesor Revisor

*[Signature]*

Miembro del Tribunal

*Livelle Kutz*

Postulante

Fecha: \_\_\_\_\_

a mis padres,  
a mi esposo y  
a mi hijo

## AGRADECIMIENTO

Al Lic. Juan Antonio Solano por su dedicación y valiosa guía.

Al Dr. Rafael González y Pablo Zúñiga M.Sc. por su gran colaboración.

A mis compañeros de tesis de la sección de Química Ana lítica por su apoyo y consejos.

A mis hermanas Grettel e Ingrid sin cuya ayuda no hubiera podido llevar a cabo esta investigación.

A mi hermana Erika por la nitidez de su mecanografía.

A todas las personas que de una u otra manera hicieron posible la realización de este trabajo.

## INDICE

INTRODUCCION.....	pág	1
PARTE EXPERIMENTAL.....		4
1-Reactivos.....		4
2-Aparatos.....		4
3-Método experimental.....		4
4-Método analítico.....		6
RESULTADOS Y DISCUSION.....		8
a-Gráficos.....		11
b-Tabla.....		17
RESUMEN.....		18
BIBLIOGRAFIA.....		19

## INTRODUCCION

En tiempos remotos el bismuto fue confundido con el estaño y el plomo, y no fue sino hasta 1753 que Claude Geoffroy probó que era un elemento diferente.

El bismuto se encuentra en estado nativo, siendo la bismutina ( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ) y la bismita ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) sus minerales más importantes. Perú, Japón, México, Bolivia y Canadá son los mayores productores de bismuto. En los Estados Unidos la mayor parte del bismuto se obtiene como subproducto de las refin<sup>e</sup>rias de plomo, cobre, estaño, plata y oro.

El bismuto es el más diamagnético de los metales y su conductividad térmica es menor que la de cualquier otro metal a excepción de la del mercurio y además tiene una resistencia eléctrica muy alta. Las aleaciones de bismuto son muy usadas en la fabricación de moldes para objetos que se exponen a ser dañados por la acción de altas temperaturas. Con el estaño y el cadmio forma aleaciones de bajo punto de fusión empleadas en dispositivos de seguridad para la detección de fuego y en los sistemas de extinción. El Bismanol, magneto permanente de gran fuerza hecho a base de MnBi es muy usado. El bismuto también se emplea como catalítico en la industria de fibras acrílicas. El oxicloruro y el óxido de bismuto son usados en la elaboración de cosméticos. El subgalato, subsalicilato, subnitrato y subcarbonato se emplean en medicamentos. Desde principios de este año no se aceptan en nuestro

país las sales de bismuto en preparaciones farmacéuticas por ser el bismuto causante de encefalopatías, estomatitis, daños renales y hepáticos y por existir otros medicamentos que pueden sustituirlo ventajosamente. Así, quedaron fuera de uso el Pepto Bismol, Fórmula AD-1, Sucrín, Anusol, Hemorrodil, Arcopulmín, tabletas Caved, Roter y Rabro, etc.

Varios métodos se han desarrollado para analizar el bismuto, entre ellos tenemos los gravimétricos, por precipitación del bismuto como oxiclорuro y oxibromuro, precipitación con carbonato de amonio para obtener  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , con fosfato diamónico en medio ácido para obtener  $\text{BiPO}_4$ , con tioacetamida para obtener  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  y con  $\text{K}_3\text{Cr}(\text{CNS})_6$  en medio ácido para obtener  $\text{BiCr}(\text{CNS})_6$  (1).

Las técnicas volumétricas también han sido muy usadas, sobre todo las que emplean como titulante el ácido etilendiamintetracético (E.D.T.A.) y el dietilentriaminpentacético (D.T.P.A.) (2) (3) (4).

Entre los métodos instrumentales tenemos los potenciométricos (5) (6). Coulométricos (7). Espectrográficos (8) (9). Absorción atómica (10) (11). Cromatográficos de capa fina (12). Polarográficos en carboximetilcelulosa (13), en 5-metoximetil 8-hidroquinolina (14), en tricloruro de bismuto (15), en naftaleno fundido con oxina (16). Amperométricos con metil ditiobiuret (17), con unitiol (18), con bis(aminoetil) ácido ditiocarbámico (19), con dietilditiocarbamato de sodio y plomo (20). Voltametría anódica (21). Emisión de candoluminiscencia (22).

Fluorescencia atómica<sup>(23)</sup>. Colorimétricos con tiourea<sup>(24)</sup>, con ácido trietilentetraminhexacético<sup>(25)</sup>, con rojo de bromo pirogalol<sup>(26)</sup> y con tiocianato en medio ácido<sup>(27)</sup>.

Algunos de estos métodos son lentos y requieren cantidades apreciables de muestra, otros no son específicos para el bismuto y requieren una labor minuciosa.

Buscando métodos más sencillos y sensibles se han investigado algunas técnicas que utilizan la extracción y luego la determinación fotométrica. Como ejemplo tenemos la extracción del bismuto con 8-hidroxiquinolina en mezclas de acetona y alcohol amílico<sup>(27)</sup> con 2-etilhexil pirofosfato con hexano<sup>(28)</sup>, con tribencilamina en cloroformo<sup>(29)</sup>, perclorato de propiliditiopirilmetano en cloroformo, dicloroetano y sus mezclas<sup>(30)</sup>, tiobenzoilacetona en benceno<sup>(31)</sup>.

Se ha encontrado que las sales de tetralquilamonio en cloroformo actúan como intercambiadoras selectivas de iones en forma cuantitativa<sup>(32)</sup> (33). Este hecho ha sido aprovechado por distintos autores para desarrollar diferentes métodos analíticos<sup>(34)</sup> (35) (36) (37) (38) (39).

En el presente trabajo se estudió la posibilidad de analizar microcantidades de bismuto extrayéndolo, en forma de compuestos yodados, con yoduro de tetrabutilamonio en cloroformo. También se hizo un estudio de diversos iones que pudieran interferir en el método y la forma de eliminarlos.



## PARTE EXPERIMENTAL

### 1-Reactivos

La solución madre de bismuto se preparó a partir de triyoduro de bismuto (K&K) 99.9% pureza.

La solución de yoduro de sodio (Merck) se preparó disolviendo la sal en agua.

Las soluciones ácidas se prepararon a partir de ácido hipofosforoso (Fisher) al 50%.

Las soluciones de yoduro de tetrabutilamonio se prepararon disolviendo el sólido (K&K) en cloroformo (Merck) redestilado.

Los demás reactivos empleados fueron calidad reactivo y no necesitaron tratamiento previo.

### 2-Aparatos

Se usó un espectrofotómetro Beckman modelo 25 con celdas de vidrio de un centímetro de espesor.

Se empleó una centrífuga de alta velocidad Hitachi 18 PR-3 y otra centrífuga Clay Adams modelo Safeward.

### 3-Método experimental

El espectro de absorción del ión par formado a partir de

los complejos yodados de bismuto y la solución clorofórmica de yoduro de tetrabutilamonio se obtuvo a partir de una solución  $11.00 \text{ mg.L}^{-1}$  de bismuto.

El efecto de la cantidad de yoduro de sodio sobre la absorbancia del ión par a una longitud de onda de  $493 \text{ nm}$  se estudió a partir de una solución acuosa de bismuto de  $11.00 \text{ mg.L}^{-1}$  y concentraciones variables de yoduro de sodio desde  $4.00 \times 10^{-3} \text{ M}$  hasta  $7.50 \times 10^{-2} \text{ M}$ .

El efecto de la acidez sobre la absorbancia del ión par a  $493 \text{ nm}$  se estudió a partir de una solución de  $11.00 \text{ mg.L}^{-1}$  de bismuto y en un rango de concentración de ácido hipofosforoso desde  $2.50 \times 10^{-3} \text{ M}$  hasta  $5.50 \times 10^{-2} \text{ M}$  lo que corresponde a un rango de pH desde 2.60 hasta 1.25.

El efecto de la variación de la concentración de yoduro de tetrabutilamonio disuelto en cloroformo sobre la absorbancia del ión par a  $493 \text{ nm}$  se estudió usando soluciones de  $11.00 \text{ mg.L}^{-1}$  de bismuto y de yoduro de tetrabutilamonio desde  $1.50 \times 10^{-2} \text{ M}$  hasta  $3.50 \times 10^{-2} \text{ M}$ .

El efecto de la estabilidad del ión par con el tiempo se determinó con soluciones de bismuto de  $11.00 \text{ mg.L}^{-1}$ .

Con el objeto de investigar el ámbito de concentraciones en que la ley de Beer se cumple,  $5.00 \text{ mL}$  de solución acuosa de bismuto III, ácido hipofosforoso y yoduro de sodio se extrajeron con  $5.00 \text{ mL}$  de solución clorofórmica de yoduro de tetrabutilamonio agitando durante quince minutos. La capa acuosa se eliminó y la absorbancia se midió en la capa clorofórmica

a la longitud de onda de 493 nm.

El efecto de los iones interferentes sobre la absorban-  
cia del ión par se hizo añadiendo concentraciones variables  
de diferentes iones a soluciones de bismuto de  $11.00 \text{ Mg.L}^{-1}$   
y analizando el bismuto por el método propuesto.

#### 4-Método analítico

La muestra a determinar se disolvió en HCl 0.3 M y se di-  
luyó lo necesario para que la concentración final de bismuto  
quedara comprendida entre 20 y 160  $\text{mg.L}^{-1}$ . Se tomó de esa so-  
lución una alícuota de 5.00 mL. y se puso en un tubo de plásti-  
co para centrifuga de alta velocidad. Se agregaron cinco go-  
tas de tioacetamida al 10%, se calentó en baño maría por cinco  
minutos. Se añadieron dos mililitros de agua destilada, cin-  
co gotas más de tioacetamida y se calentó, siempre en baño ma-  
ría, otros cinco minutos. El tubo se centrifugó durante diez  
minutos a diez mil revoluciones por minuto, se decantó y se  
lavó el precipitado con diez gotas de agua destilada conte-  
niendo una gota de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  saturado. Se centrifugó diez minutos  
más a diez mil revoluciones por minuto y se decantó. Se agre-  
gó diez gotas de  $\text{HNO}_3$  3M y se puso en baño maría hasta obtener  
la disolución completa.

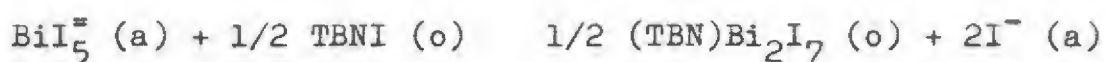
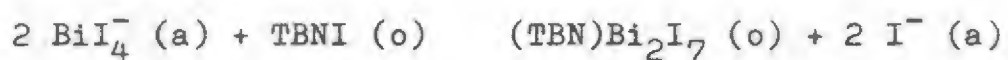
En caso de existir cobre y/o cadmio se agregó  $\text{NH}_3$  concen-  
trado gota a gota hasta que la solución fuera básica y tres  
gotas en exceso. Se centrifugó por diez minutos a diez mil

revoluciones por minuto y se decantó. El precipitado de hidróxido de bismuto se lavó con cinco gotas de agua destilada y se centrifugó igual que anteriormente. El sólido blanco se disolvió con la mínima cantidad de HCl concentrado y se trasvasó cuantitativamente con solución de ácido hipofosforoso de pH 1.9 a un balón aforado de 50.00 mL.

Se agregó entonces 0.3 g. de NaI para que la solución final fuera de 0.03 M en NaI y se aforó con la solución de ácido hipofosforoso de pH 1.9. Se tomaron 5.00 mL. de esta solución y 5.00 mL. de solución clorofórmica de yoduro de tetrabutilamonio 0.025 M y se pusieron en un tubo para centrífuga con tapa. Se sometió a agitación fuerte durante quince minutos y luego se centrifugó a mil quinientas revoluciones por minuto otros quince minutos. Empleando succión se eliminó la capa acuosa y la capa orgánica se transfirió inmediatamente a una celda de vidrio de un centímetro de espesor. Se midió la absorbancia a 493 nm. A la par se llevó un blanco con solución 0.025 M de yoduro de tetrabutilamonio en cloroformo.

## RESULTADOS Y DISCUSION

En un trabajo anterior<sup>(38)</sup> se halló que los complejos formados entre el bismuto III y el yoduro en medio acuoso son extraídos en una solución clorofórmica de yoduro de tetrabutilamonio con la formación de iones pares, la extracción en un ámbito definido de concentraciones de yoduro, se regía por las siguientes ecuaciones que se establecieron en dicho trabajo:



donde (a) y (o) indican medio acuoso y medio orgánico respectivamente;  $\text{TBN}^+$  especifica el ión tetrabutilamonio.

La especie extraída presenta una banda de absorción bien definida en la región visible a una longitud de onda de 493 nm (Figura 1).

Establecidas las condiciones de extracción la ley de Beer se cumplió en un ámbito de concentraciones comprendido entre 0.00 y 16.00  $\text{mg.L}^{-1}$  (Figura 2).

El estudio de la cantidad de yoduro de sodio necesaria en la formación de los complejos yodados de bismuto mostró que la concentración óptima debe ser tal que la solución final sea 0.03 M (Figura 3) para asegurarse a complejamiento total del bismuto.

Para prevenir la oxidación del yoduro y la hidrólisis del

del bismuto se adicionó ácido hipofosforoso. Se encontró que el pH óptimo producido por la disolución del ácido hipofosforoso debe ser 1.9 (Figura 4).

El estudio del efecto de la concentración del yoduro de tetrabutilamonio disuelto en cloroformo en la extracción del complejo yodado de bismuto mostró que la extracción es completa en soluciones 0.025 M. Se observó que hasta una concentración de 0.035 M la absorbancia de la solución clorofórmica se mantiene constante (Figura 5).

El efecto de la estabilidad del ión par se muestra en la Figura 6. Las lecturas de absorbancia deben realizarse en un tiempo no mayor de tres horas porque de lo contrario se observarían errores negativos en dichas lecturas.

En la Tabla 1 se analiza la influencia ya sea negativa o positiva que pueden ejercer una serie de iones en la determinación de bismuto. Presentan interferencia en la región espectral de análisis el hierro III, cobre II y cadmio II. El hierro y el cobre reaccionan con el yoduro generando yodo y el cadmio cataliza la conversión de yoduro a yodo en solución ácida mediante la acción del oxígeno y la luz. El hierro se elimina precipitando el bismuto como sulfuro ya que el hierro permanece en solución. El cobre y el cadmio pueden separarse precipitando el bismuto con amoníaco, así quedan en solución los complejos amoniacaes de cobre y cadmio y se recupera el bismuto en forma de hidróxido.

El método que se propone en este trabajo se utilizó en la

determinación de bismuto en un medicamento llamado Fórmula AD-1, producido por la Caja Costarricense del Seguro Social y el resultado se comparó con el método gravimétrico basado en la formación de  $\text{BiPO}_4$  de Hillebrand, Lundell, Bright y Hoffman<sup>(1)</sup>. Se observó que el método propuesto es más fácil de realizar, más rápido y requiere de menos cuidados que el gravimétrico. En cuanto a exactitud y precisión ambos métodos exhiben características similares.

El método que se desarrolla en esta investigación presenta una exactitud del 99.8% y una desviación estándar de 0.7%. Es rápido, selectivo, de fácil ejecución y sensible.

FIGURA 1

ESPECTRO DE ABSORCION DEL  $(\text{TBN})\text{Bi}_2\text{I}_7$   
EN CLOROFORMO



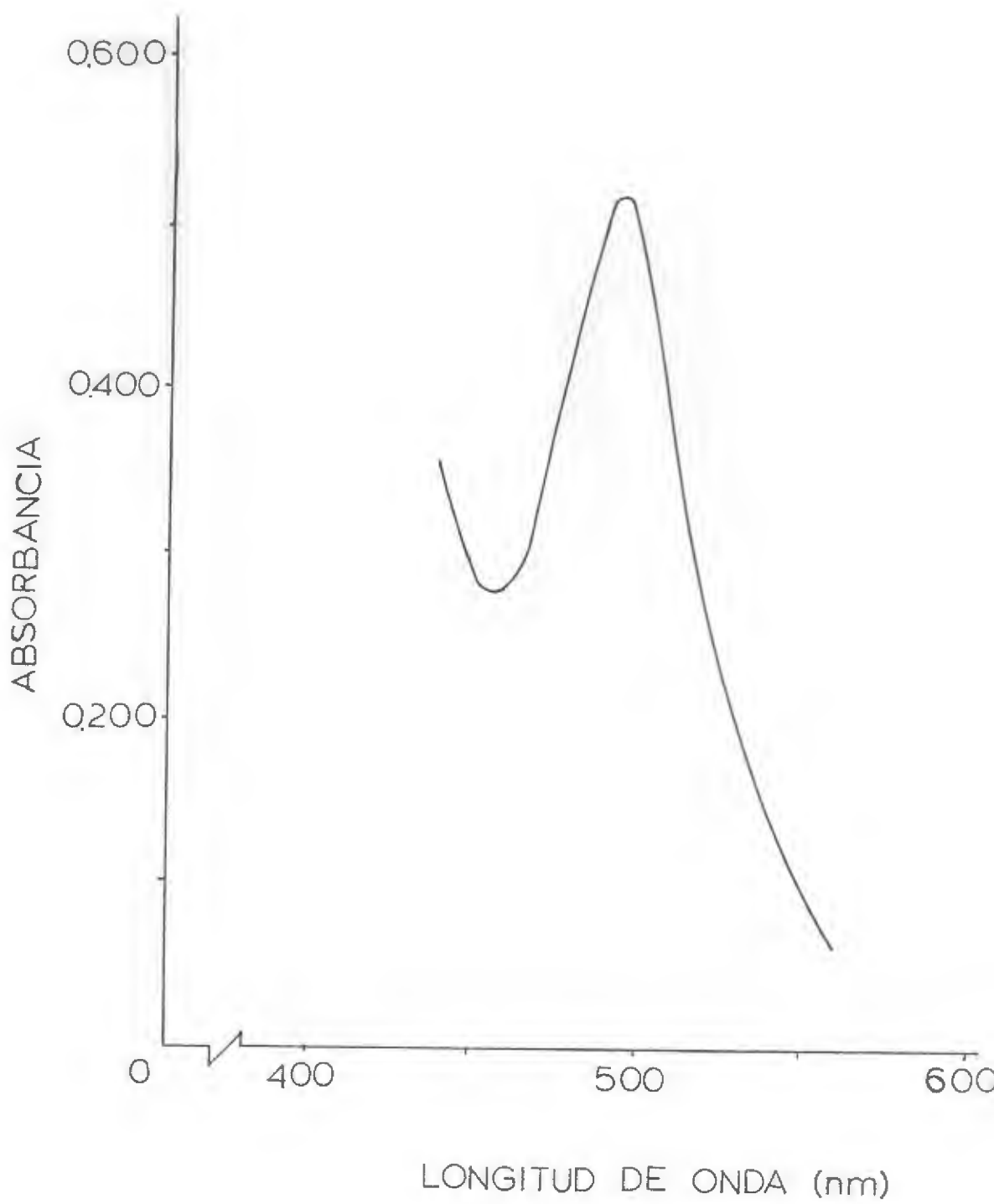


FIGURA 2

CURVA DE CALIBRACION DEL  
BISMUTO EN CLOROFORMO

A 493 nm

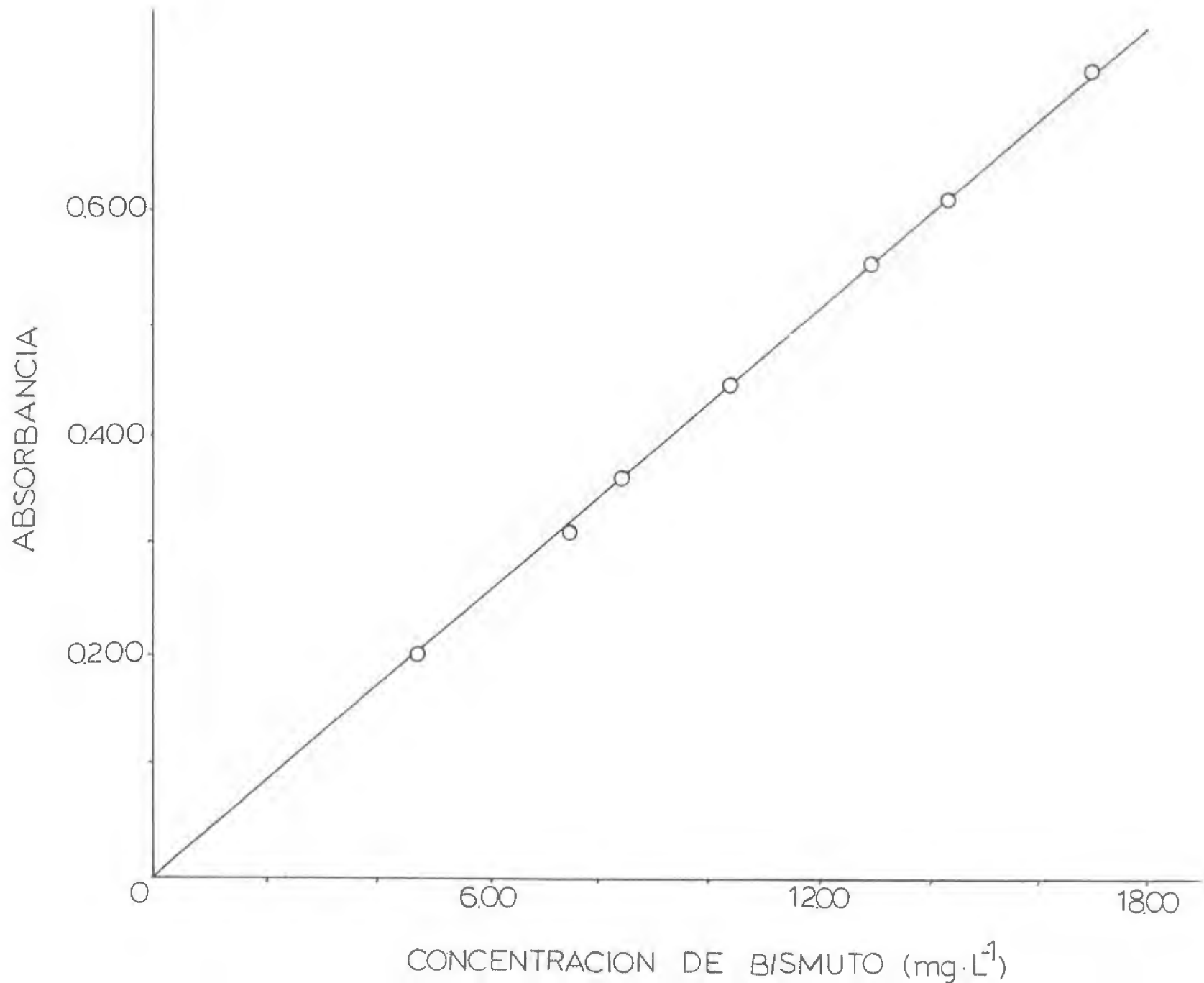


FIGURA 3

EFECTO DE LA CONCENTRACION DE YODURO DE SODIO  
SOBRE LA ABSORBANCIA DEL  $(\text{TBN})\text{Bi}_2\text{I}_7$   
EN CLOROFORMO

ABSORBANCIA

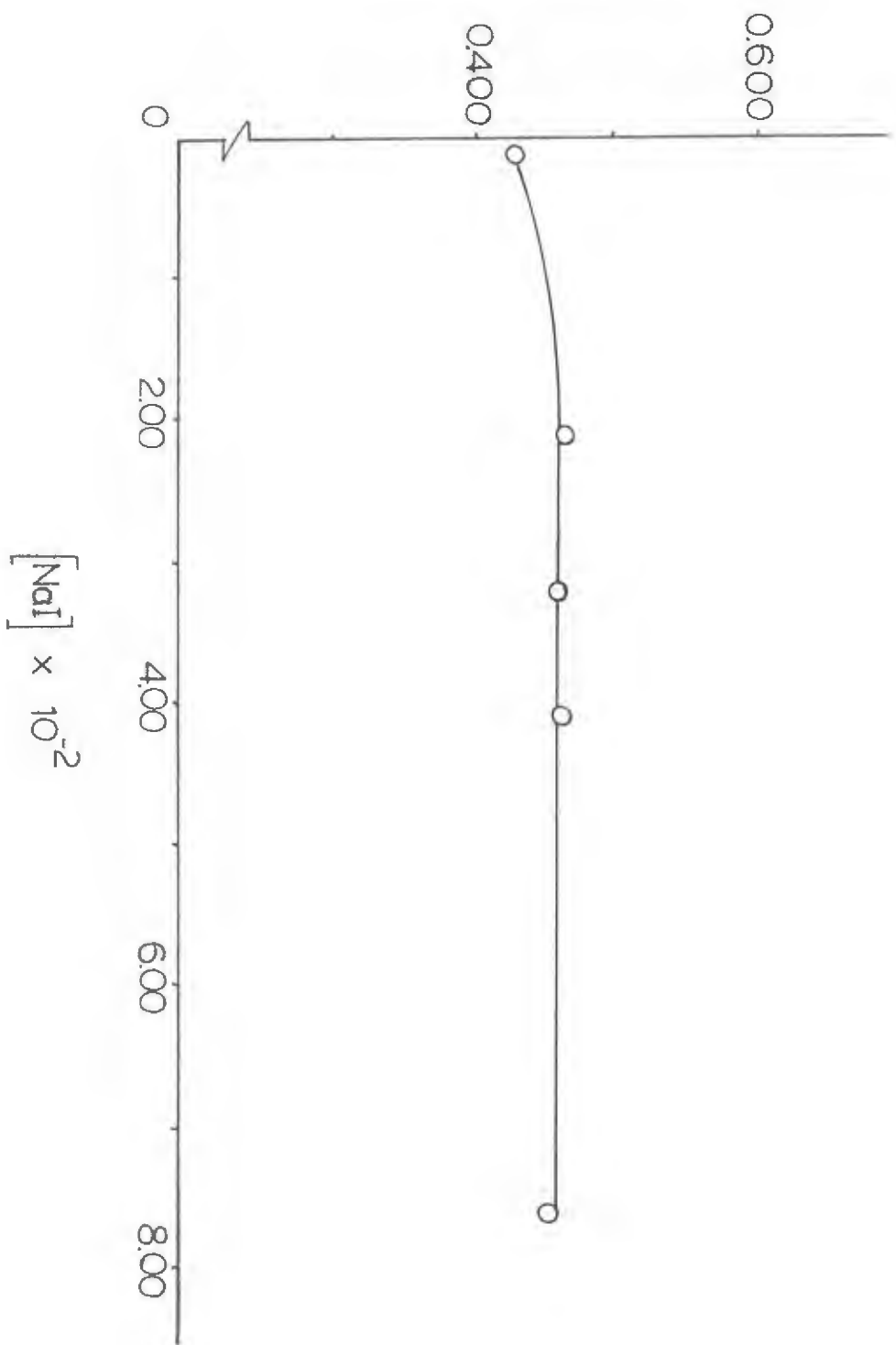


FIGURA 4

EFFECTO DEL pH EN LA ABSORBANCIA  
DEL  $(\text{TBN})\text{Bi}_2\text{I}_7$  EN CLOROFORMO

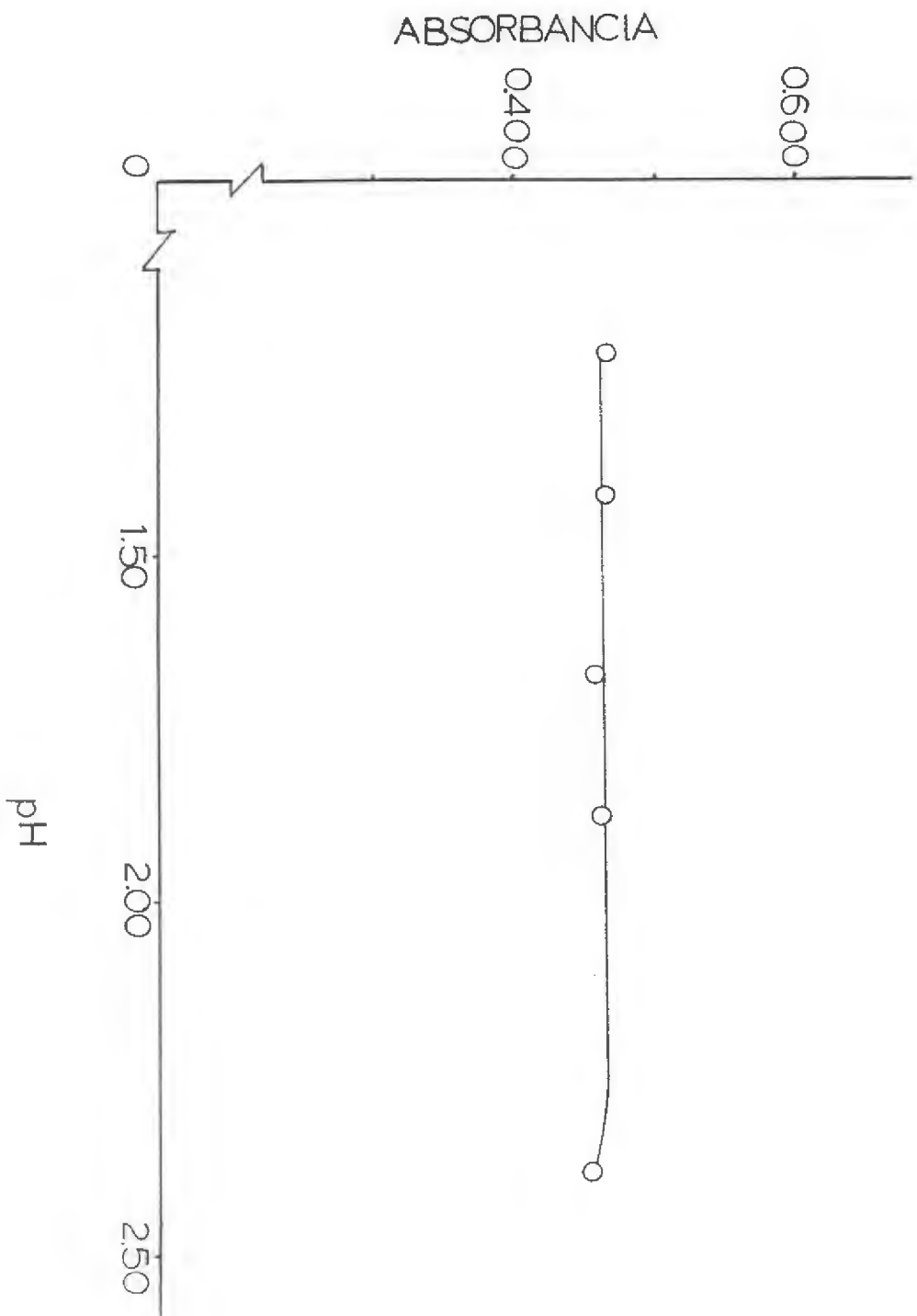


FIGURA 5

EFFECTO DE LA CONCENTRACION DE YODURO DE  
TETRABUTILAMONIO EN LA ABSORBANCIA  
DEL  $(\text{TBN})\text{Bi}_2\text{I}_7$  EN CLOROFORMO



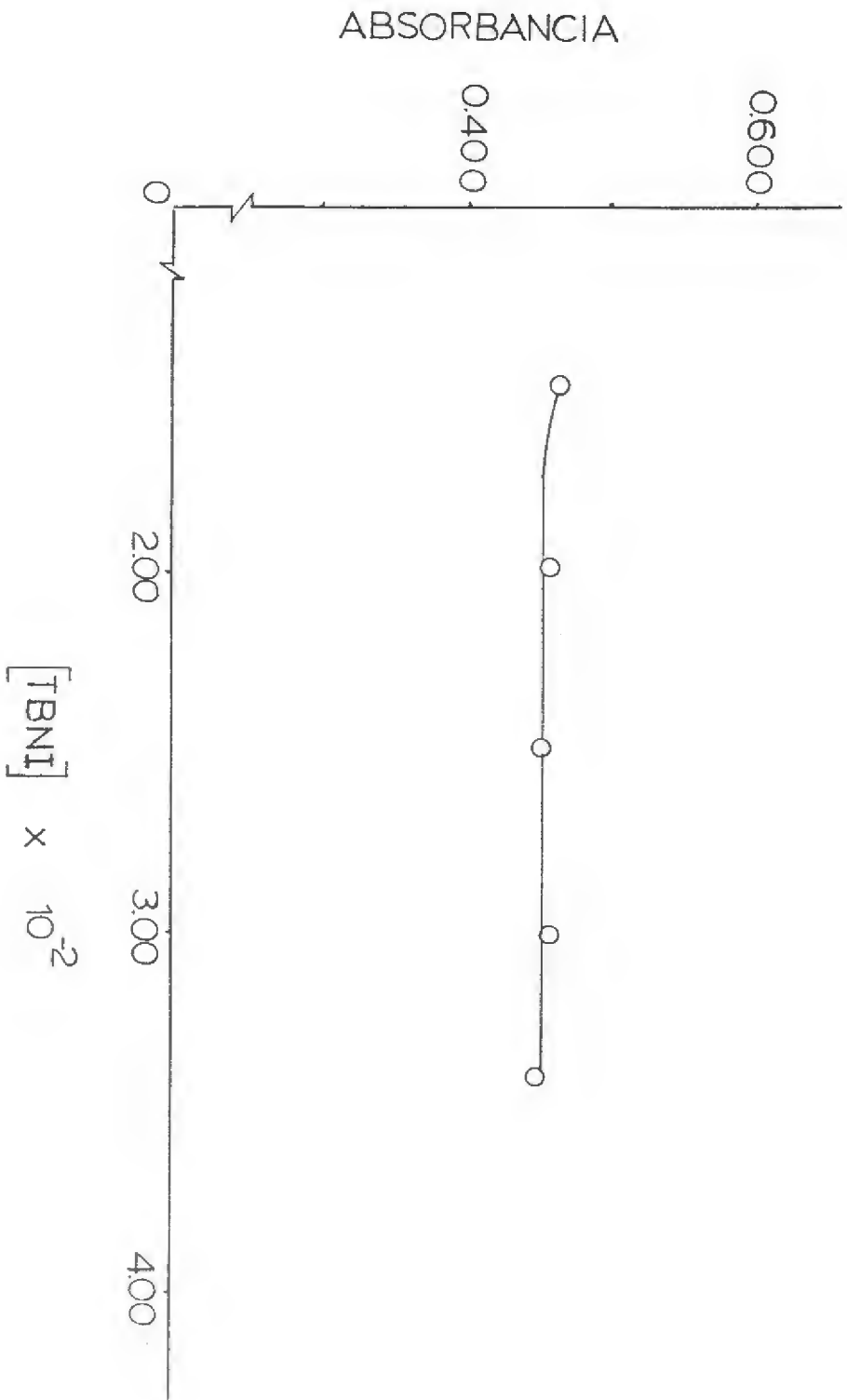


FIGURA 6

ESTABILIDAD CON EL TIEMPO  
DEL  $(\text{TBN})\text{Bi}_2\text{I}_7$  EN CLOROFORMO

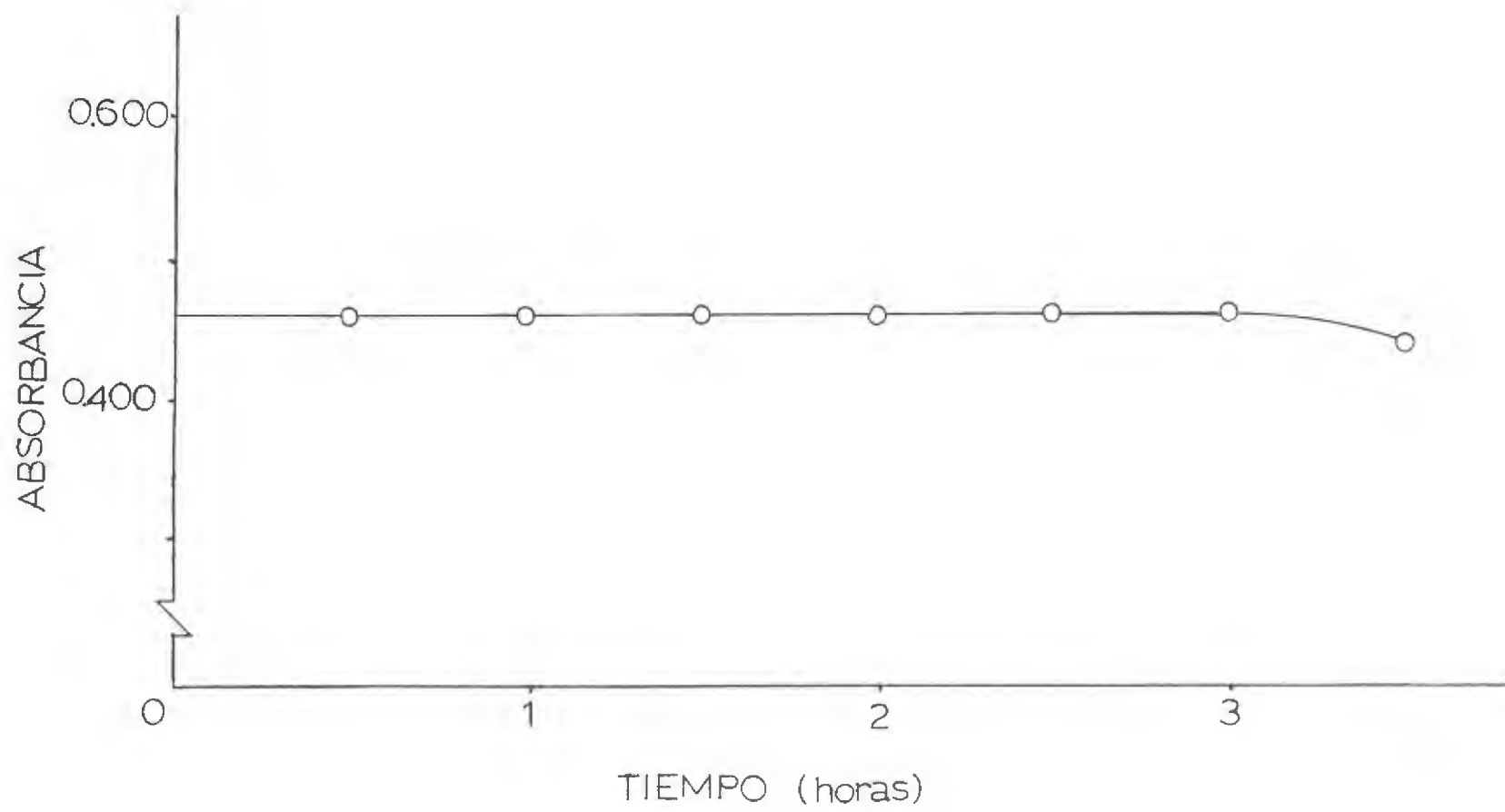


TABLA 1  
EFECTO DE DIVERSOS IONES

ION	BISMUTO ENCONTRADO mg.L <sup>-1</sup>
Cl <sup>-</sup>	11.04
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	11.02
SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	11.02
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	11.04
Ag <sup>+</sup>	11.03
K <sup>+</sup>	11.09
Ca <sup>+2</sup>	11.01
Ba <sup>+2</sup>	11.08
Mg <sup>+2</sup>	11.00
Mn <sup>+2</sup>	11.00
Sn <sup>+2</sup>	11.02
Pb <sup>+2</sup>	11.07
Co <sup>+2</sup>	10.98
Zn <sup>+2</sup>	11.01
Cu <sup>+2</sup>	12.58
Ni <sup>+2</sup>	11.00
Hg <sup>+2</sup>	11.05
Cd <sup>+2</sup>	11.55
Sr <sup>+2</sup>	10.97
Fe <sup>+2</sup>	11.03
Al <sup>+3</sup>	11.04
Cr <sup>+3</sup>	11.02
Sb <sup>+3</sup>	11.04
Fe <sup>+3</sup>	12.79
As <sup>+3</sup>	11.01
As <sup>+5</sup>	11.02

Cantidad usada de bismuto: 11.00 mg.L<sup>-1</sup>

Cantidad usada de cada ión: 19.00 mg.L<sup>-1</sup>

## RESUMEN

Se desarrolló un método para analizar bismuto en microcantidades basado en la extracción cuantitativa de complejos yodados de bismuto con yoduro de tetrabutilamonio en cloroformo seguido de análisis fotométrico a 493 nm.

La ley de Beer se cumplió en un ámbito de concentración de 0.00 a 16.00 mg.L<sup>-1</sup> de ión bismuto.

En el método se estableció la precipitación del bismuto como sulfuro y luego como hidróxido para separarlo de todas las interferencias y seguidamente se agregó yoduro de sodio para obtener una solución 0.03 M y ácido hipofosforoso para mantener el pH en 1.9. Los complejos yodados de bismuto así formados se extrajeron con yoduro de tetrabutilamonio 0.025 M y el ión par formado se analizó fotométricamente antes de tres horas.

Se estudió el efecto de diversos iones pudiendo establecerse procedimientos para eliminar todas las interferencias.

El método es fácil de realizar, rápido, con una exactitud del 99.8% y una desviación estándar de 0.7%.

## BIBLIOGRAFIA

1. Hillebrand, W.F.; Lundel, G.E.; Bright, G.E. and Hoffman, H.A.; "Applied Inorganic Analysis"; 2nd. ed.; John Wiley & Sons Inc., N.Y., 1953; p 232.
2. Rozycki, C.; Maksjau, J.; Chm. Anal. 15, 1019, (1970). C.A. 74 82754p (1971).
3. Hitchen, A.; Zechanowitsch, G.; Can. Mines Brach. Tech. Bull. TB 173, (1975). C.A. 83 141332 (1975).
4. Bermejo-Martínez, F.; Rodríguez Campos, J.A.; Microchem. J. 15 622, (1970) C.A. 74 27748q (1971).
5. Hannema, U.; Prakash, S.; Den Boef, G.; Anal. Chim. Acta. 49, 557, (1970), C.A. 72 117339v (1970).
6. Kovalenko, P.N.; Ivanova, Z.I.; Chebotarev, V.K.; Dionis'ev, V.D.; Zh. Anal. Khim. 24, 1810, (1969). C.A. 72 74334v (1970)
7. Basov, V.N.; Agasyan, P.K.; Vikharev, B.G.; Vestn. Mosk. Univ Serv 2: Khim. 20, 456, (1979). C.A. 51289h (1980).
8. Ryabkova, O.D.; Skukova, L.A.; Katkova, D.E.; Tr. Ural Nauch Issled Proekt. Inst. Mednoi. Prom. No. 11, 339, (1969). C.A. 72 38518z (1970).

9. Beloglazova, A.D.; Issled Elektrokhim. No.2, 212, (1969).  
C.A. 74 60511e (1971).
10. Burke, K.E.; Albright, Ch.H.; Develop. Appl. Spectrosc., 8,  
33, (1970). C.A. 74 105770u (1971).
11. Welz, B.; Melcher, M.; Labor Praxis, 3, 41, (1979). C.A.  
33345u (1980).
12. Sherwood, A.E.; Metallurgia 80, 209, (1969). C.A. 74 74345z  
(1970).
13. Mukai, K.; Bunseki Kagaku, 19, 227, (1970). C.A. 72 117348x  
(1970).
14. Vassershtein, Sh.E.; Chikryzova, E.G.; Zavod. Lab, 35, 922,  
(1969). C.A. 72 8902c (1970).
15. Delimarskii, Yu.K.; Tumanova, N.Kh.; Prikhod'ko, M.V.; Ukr.  
Khim. Zh., 36, 1167, (1970). C.A. 74 119778c (1971).
16. Puri, B.K.; Gautam, M.; Fujinaga, T.; Bull. Chem. Soc. Jpm.,  
52, 3415, (1979). C.A. 33354w (1980).
17. Deshmukh, G.S.; Nandi, R.K.; Curr. Sci., 38, 512, (1969).  
C.A. 72 50655z (1970).
18. Usatenko, Yu.I.; Danilenko, E.F.; Zavod. Lab., 36, 915 (1970)

- C.A. 74 9265a (1971).
19. Chattopadhyay, S.S.; Indian J. Chem., 8, 1142, (1970).  
C.A. 74 94042 t (1971).
20. Gevorgyan, A.M.; Khadeev, Sh.T.; Talipov, V.A.; Kostylev, U.S.; Deposited Doc. VINITI, 3408, (1978). C.A. 14819k (1980).
21. Piccardi, G.; Atti. Congr. Quan., 6, 425, (1967). C.A. 72 87012p (1970).
22. Dhaher, S.M.; Kassir, Z.M.; Anal. Chem., 52, 459, (1980).  
C.A. 103678f (1980).
23. Kobayashi, S.; Nakahara, T.; Musha, S.; Talanta, 26, 951, (1979). C.A. 103678f (1980).
24. Kasatkina, S.K.; Bagdasarov, K.N.; Kovalenko, P.N.; Sovrem. Metody Khim. Tekhnol. Kontr. Prosvod, 79, (1968). C.A. 72 8900a (1970).
25. Nenova, P.; Kancheva, D.; Karadokov, B; Koord. Khim., 5, 1645 (1979). C.A. 29414y (1980).
26. Chang, T.; Chiang, T.; Kao, L.; Fen. Hsi Hua Hsueh, 6, 268, (1978). C.A. 121155n (1980).



27. Sandell, E.B.; Colorimetric Determination of Trace of Elements; Interscience Publishers Inc.; N.Y., 1950; p210.
28. Levin, I.S.; Leont'eva, E.G.; Zavod Lab., 35, 1325, (1969).  
C.A. 72 62455x (1970).
29. Amin, M.; Khattak, M.A.; Pak. J. Sci. Ind. Res., 13, 209, (1970). C.A. 75 71250 (1971).
30. Dolgorev, A.V.; Lysak, Ya.G.; Zavod Lab., 45, 984, (1979).  
C.A. 51383j (1980).
31. Prabhu, B.N.; Khopkar, S.M.; Bull. Bismuth Inst., suppl.24, (1979) C.A. 68952s (1980).
32. Maeck, J.; Sooman, J.; Anal. Chem., 12, 1775, (1961)
33. Yoshimura, J.; Veno, K.; Department of Chemistry, Faculty of Schinna Kyushu University, S.R.C. 4, No 1, (1961).
34. Bravo, O.; Tesis Ph. D. The University of Kansas, (1967).
35. Bravo, S.; Bravo, O.; Revista del Colegio de Químicos e Ingenieros Químicos de Costa Rica, 3, 117, (1972).
36. Rodríguez, L.A.; Solano, J.A.; Revista del Colegio de Químicos e Ingenieros Químicos de Costa Rica, 3, 14 (1973).

37.Coto.E.; Tesis Lic., Universidad de Costa Rica, (1971).

38.González, R.; Tesis Lic., Universidad de Costa Rica, (1974).

39.Ramírez, C.; Tesis Lic., Universidad de Costa Rica, (1974).