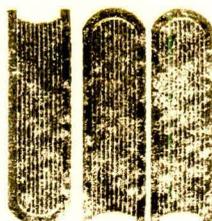


DICNE
\$5000

UNIVERSIDAD DE MONTERREY

DIVISION DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS



UNIVERSIDAD
DE MONTERREY

LICENCIATURA EN QUIMICA CON ESPECIALIDAD
EN QUIMICA INDUSTRIAL

EL ÁCIDO 2 NITROFENILARSONICO COMO
REACTIVO ESPECTROFOTOMÉTRICO PARA
LA DETERMINACIÓN DE ESTAÑO

SEMINARIO DE EVALUACION FINAL

NELLY LETICIA RIVERA MORALES

BIBLIOTECA
UNIVERSIDAD DE MONTERREY

MONTERREY, N. L.

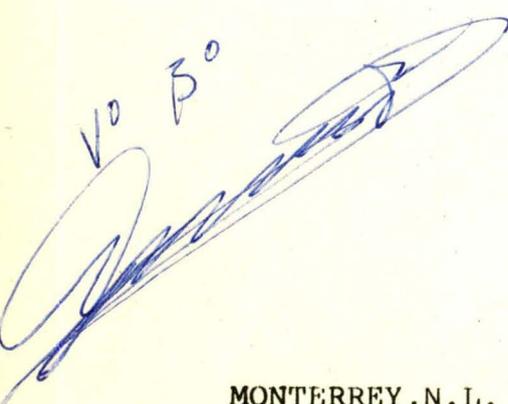
DICIEMBRE DE 1976

040.54
R621a
1976

800255

UNIVERSIDAD DE MONTERREY

EL ACIDO 2-NITROFENILARSONICO
COMO REACTIVO ESPECTROFOTOMETRICO
PARA LA DETERMINACION DE ESTAÑO.

Vo B^o


MONTERREY, N. L.

DICIEMBRE DE 1976

REPORTE DEL SEMINARIO DE EVALUACION FINAL

PRESENTADO POR:

NELLY LETICIA RIVERA MORALES

Dedico este trabajo con cariño y
gratitud a :

MIS PADRES.

Ing. Mario B. Rivera Lizaola.

Nelly Morales de Rivera.

MIS HERMANOS:

Mario Gabriel.

Irma Matilde.

José Manuel.

María Teresa.

MI NOVIO.

Q.I. Mario H. Gutiérrez Villarreal.

MI MAESTRO.

Ing. Aureliano García Fernández.

MIS MAESTROS.

MIS AMIGOS Y COMPAÑEROS.

INDICE.

Tema.	Página
INTRODUCCION.	1
METODOS DE REFERENCIA.	2
TECNICA EMPLEADA.	3
ESTUDIO DE LA REACCION.	5
PORCIENTOS DE TRANSMITANCIA OBTENIDOS.	12
ANALISIS MATEMATICO.	14
DISCUSIONES.	22
CONCLUSIONES.	23
RESUMEN.	24
BIBLIOGRAFIA.	25

INTRODUCCION.

Existe en el mercado una gran cantidad de productos alimenticios envasados en recipientes metálicos a los que comunmente llamamos "latas".

Estos recipientes son fabricados con láminas de acero a las cuales se reviste de una capa de estaño, y ésta, a su vez, es protegida de la oxidación por una cubierta de esmalte.

El empleo del estaño se debe a sus propiedades protectoras hacia los alimentos en los recipientes. Sin embargo, cuando el estaño es oxidado, por la presencia de ácidos en el alimento enlatado y la ineficacia de la cubierta protectora, su presencia se vuelve peligrosa. Si la concentración de estaño pasa de las 300 p.p.m. se vuelve "potencialmente dañino para la salud".

De lo anterior puede comprenderse que es de importancia determinar la cantidad de estaño presente en el alimento. Existen varios métodos que tienen esta finalidad, pero, son largos o complicados. Debido a esto es que se ha realizado el presente trabajo, tratando de encontrar una técnica que por el empleo del ácido 2-nitrofenilarsónico permita conocer la concentración de estaño en una forma más rápida y sencilla.

La idea de probar la utilidad del ácido 2-nitrofenilarsónico surgió de un artículo de el "Servicio Informativo Merck", donde se menciona su empleo como reactivo para la determinación selectiva de estaño.

METODOS DE REFERENCIA

No se ha encontrado reportado en la bibliografía algún método que empleando el ácido 2-nitrofenilarsónico (2NFA) determine espectrofotométricamente la concentración de estaño en una muestra de alimento.

La única referencia con que se cuenta es la que se cita en la Introducción. En ella se informa que el 2NFA forma un complejo insoluble con el Sn^{+4} , el cual se disuelve en solución de tartrato de potasio y amonio y presenta un máximo de extinción a 415 nm. El Sn^{+4} se obtiene mediante la oxidación con ácido nítrico.

El ácido fenilarsónico es empleado para la determinación gravimétrica de estaño en alimentos y aleaciones. Puesto que fué útil para establecer la técnica para el empleo del 2NFA se presenta a continuación un resumen de la forma en que se hace la determinación.

Una porción de muestra conteniendo alrededor de 0.1 gm. de estaño se trata con 10 ml de HNO_3 (1+1), se calienta suavemente hasta oxidación total y eliminación del exceso de HNO_3 ; se agrega HCl concentrado gota a gota hasta disolución total; se diluye a 150-200 ml con agua y se agrega HCl hasta que su concentración sea del 5% en volumen. Se calienta la solución y se agregan 35 ml de solución acuosa saturada de ácido fenilarsónico. Se deja varias horas en reposo y se filtra por papel filtro cuantitativo. Se lava el precipitado con solución al 4% de NH_4NO_3 . Se calcina el filtro y precipitado con llama pequeña hasta que se haya quemado el carbón, y luego en mufla eléctrica a 1075-1100°C hasta constancia de peso. (1).

TECNICA EMPLEADA

La técnica a la que se llegó después de analizar cada una de las variables es la siguiente:

Se toma la cantidad a estudiar de solución de SnCl_4 , se calienta en bañomaría entre 94 y 96°C durante diez minutos, se agregan 1.5 ml de solución saturada de 2NFA ; se deja reposar durante dos horas para favorecer la precipitación. Se filtra empleando papel filtro Whatman # 7, lavando muy bien con agua el tubo donde se llevó a cabo la reacción; el filtrado se recoge en un matrás de aforación de 100 ml, cuando el líquido está cerca del aforo se retira del matrás y se agregan dos ml de amoníaco concentrado que producen coloración amarilla a la solución. Después de aforar a 100 ml se deja reposar por 15 minutos y se toma la lectura en el Espectrofotómetro Colleman Jr. 2, empleando agua destilada como blanco y trabajando a 405 nm.

Preparación de soluciones.

10.- Solución estándar de SnCl_4

Se prepara por oxidación de SnCl_2 mediante HNO_3 concentrado. Se prepara solución al 1% de SnCl_4 y se diluye para obtener solución al 0.1% .

En aproximadamente 50 ml de agua destilada se diluyen 5 ml de HNO_3 concentrado, en la solución obtenida se disuelve 1 gm de SnCl_2 agitando. Se calienta por 10 minutos en bañomaría entre 70 y 80°C agitando en varias ocasiones para eliminar el exceso de HNO_3 . Se deja enfriar por 10 minutos, se agregan 5 ml de HCl concentrado y se afora a 100 ml. La solución debe dejarse reposar para su estabilización. Se dejó reposar una noche.

Cuando se necesita solución 0.1%, de la solución anterior - se toma una porción, se diluye 10 veces y se deja reposar.

2o.- Solución saturada de 2NFA.

Esta solución tiene una concentración aproximada de 0.5%. Se prepara disolviendo 0.5 gm de 2NFA en aproximadamente 50 - ml de agua destilada y aforando a 100 ml. Es recomendable de jarla reposar también antes de utilizarla.

Ambas soluciones fueron preparadas diariamente durante la - obtención de los valores que se emplearon para la gráfica.

ESTUDIO DE LA REACCION

El primer paso de este trabajo es comprobar la reacción, y en seguida analizar cada una de sus variables para determinar las condiciones óptimas en que se lleva a cabo.

La reacción entre el Sn^{+4} con el 2NFA fácilmente se realiza, en cambio no fué posible la disolución del precipitado formado en solución saturada de tartrato de potasio y de amonio.

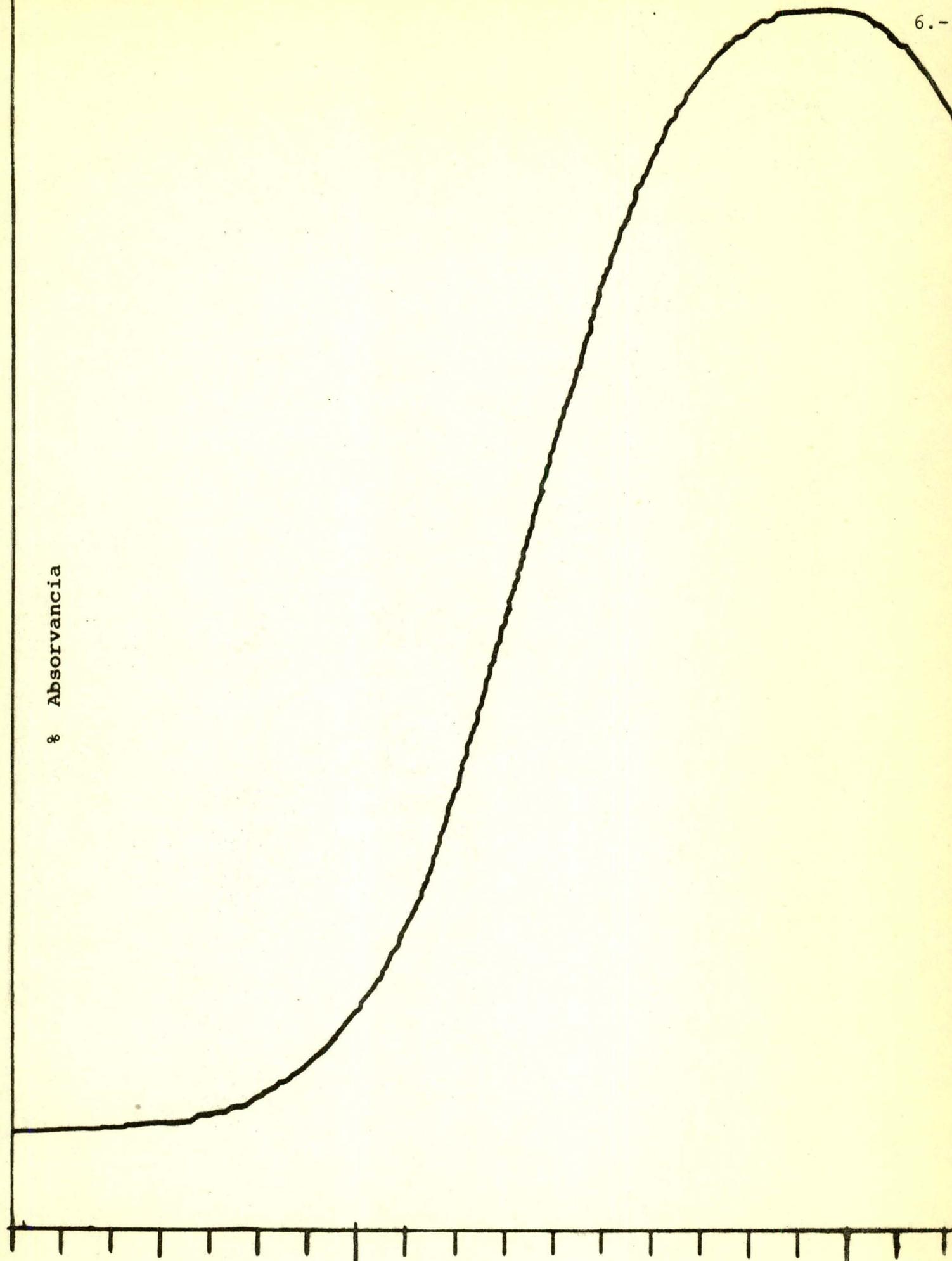
La solución de tartratos tiene una concentración aproximada de 0.1 M para cada tartrato. A pesar de ser ésta una solución saturada, hasta cincuenta mililitros de ella no pueden disolver el precipitado producido por la reacción entre 0.0005 gm de Sn^{+4} con 2 ml de solución saturada de 2 NFA.

Ante la imposibilidad de disolver el precipitado en esta forma se hicieron algunas pruebas y se observó que el amoníaco sí disuelve rápidamente el precipitado obteniéndose una solución amarilla. De aquí que en la técnica empleada se utilice amoníaco.

Si la reacción sucede en presencia de Pb^{+2} se forma un precipitado de apariencia diferente a la del Sn^{+4} , si es en presencia de Cu^{+2} se forma una suspensión verde obscuro. Podemos considerar que efectivamente la reacción es selectiva para el estaño.

El siguiente paso es encontrar la longitud de onda donde el complejo presenta la máxima absorvancia. Para esto se corrió un espectro desde 600 hasta 380 nm y es el que se presenta a continuación.

% Absorvancia



550

500

450

400

Longitud de Onda (nm)

NOTA: De 600 a 570 nm no hay cambio en el % T

Entre 395 y 415 nm se presenta una zona de máxima absorvancia. Se escoge el punto intermedio, o sea 405 nm.

El espectro se corrió con una porción de la solución obtenida en la siguiente forma: A 5 ml de solución SnCl_4 0.1% se agregan 2 ml de solución saturada de 2NFA, se calienta para favorecer la precipitación, se filtra y lava el precipitado, se disuelve con 3 ml de NH_3 recogién dose en un matráz de aforación de 100 ml y llevando la solución hasta el afore.

Estudio de las variables de la reacción.

Las variables que se presentan en la técnica son las siguientes:

- 1o.- Cantidad óptima de 2NFA.
- 2o.- Cantidad óptima de NH_3
- 3o.- Tiempo de calentamiento.
- 4o.- Tiempo de reposo antes de la filtración.
- 5o.- Estabilidad de la solución luego de agregar el NH_3 .
- 6o.- Rango confiable de concentración de Sn^{+4} .

La primer variable que quedó definida fué la estabilidad de la solución luego de la adición de NH_3 . Existe un intervalo de 30 minutos después de 15 minutos de la adición de NH_3 en que el valor de la lectura es constante como puede observarse a continuación:

Tabla # 1.

Tiempo	% T			
0 Min.	21.3	29.8	19.2	30.8
15 Min.	21.3	29.2	19.4	30.8
30 Min.	21.3	29.2	19.4	30.8
45 Min.	21.3	29.2	19.4	30.8
60 Min.	21.0	29.0	19.2	32.2

La cantidad óptima de 2NFA se determinó con 5 ml de solución 0.1% de SnCl_4 , calentando 5 minutos en bañomaría entre 94 y - 96°C luego de añadir el 2NFA, disolviendo el precipitado con - 5 ml de NH_3 . Las lecturas obtenidas son:

Tabla # 2.

ml 2NFA	% T.
0.5	44.7
1.0	21.3
1.5	13.0
2.0	11.2
2.5	10.4
3.0	9.8
3.5	10.2
4.0	10.8
4.5	10.6
5.0	9.5

De los valores obtenidos puede observarse que se puede emplear desde 0.5 hasta 2.0 ml de 2NFA puesto que los siguientes dan valores de % T muy bajos para ser útiles. Se hicieron nuevas lecturas para escoger entre 0.5 y 1.5 ml de 2NFA. Para - esto se empleó una solución al 10% de SnCl_4 para probar desde 0.10 hasta 0.20 gm de SnCl_4 .

Tabla # 3.

gm. SnCl ₄	% T.	
	0.5 ml 2NFA	1.5 ml 2NFA
0.10	95.0	29.2
0.11	95.6	30.8
0.12	96.1	43.8
0.13	95.8	37.2
0.14	95.5	45.4
0.15	97.0	52.8
0.16	96.0	51.2
0.17	96.5	66.0
0.18	96.8	70.0
0.19	96.0	72.0
0.20	95.9	69.2

De acuerdo con estos valores obtenidos es más conveniente - emplear 1.5 ml de solución saturada de 2NFA.

Al determinar las variables anteriores se observó que en - operaciones iguales y con iguales cantidades de reactivos se obtenían lecturas muy diferentes, asimismo nunca se lograba - retirar todo el precipitado con el amoníaco, al trabajar con el filtrado añadiéndole a él el amoníaco se observó una dismi - nución en la variación de lecturas, por lo que desde aquí se utilizó el filtrado, para hacer una titulación por regreso.

Para determinar la cantidad óptima de NH₃ se utilizó 1.5 ml de solución al 10% de SnCl₄, 1.5 ml de solución saturada de - 2NFA, se calentó por 5 minutos. Las lecturas obtenidas son:

Tabla # 4.

ml NH ₃	% T.
1	34.5
2	21.8
3	20.4
4	16.2
5	16.8
6	15.0
7	20.9
8	14.6
9	22.8
10	14.8

De acuerdo a estos valores puede emplearse desde 1 hasta 4 - ml que es hasta donde hay disminución ordenada de % T. Se va a trabajar con 2 ml por ser uno de los intermedios.

Se hicieron varias pruebas con objeto de determinar el tiempo de calentamiento en que la variación entre varias lecturas de soluciones de igual concentración fuera menor. De acuerdo a las lecturas obtenidas el tiempo de calentamiento no influye notablemente, por esto arbitrariamente se toma como tiempo de calentamiento 10 minutos.

Se observó que dejando reposar durante dos horas luego de la adición de 2NFA la variación de las lecturas era menor que cuando no se dejaba reposar.

Para determinar el rango de concentración de Sn⁺⁴ se preparó una serie que iba desde 0.01 hasta 0.50 gm de SnCl₄ de 0.05 en 0.05 y se observó que no había continuidad puesto que de las primeras 2 se obtuvo solución, en las 3 siguientes hubo precipitación, las 2 siguientes fueron soluciones, y las 4 últimas precipitaron.

A continuación se probó seguir el método del ácido fenilar-sónico descrito anteriormente y se vió que presentaba algunas ventajas sobre el que se estaba siguiendo por lo que se hicieron los cambios en la preparación de la solución standard de SnCl_4 , y el calentar antes de la adición de 2NFA y no después.

En vista de que a la concentración de estaño en que se estaba trabajando no había una relación se cambió la solución standard de 10% a 0.1% y pudo obtenerse un rango reducido de Sn^{+4} donde sí existía una relación con el % T.

Tabla # 5

gm. SnCl_4	% T.
0.001	17.8
0.002	24.1
0.003	33.8
0.004	47.8
0.005	53.8
0.006	56.2
0.007	57.8
0.008	50.2
0.009	51.0
0.010	52.0
0.011	45.2
0.012	37.0

Puesto que los últimos valores se regresan se determinaron los % T desde 0.001 hasta 0.007 gm, y para determinar claramente si los valores se regresaban después de este punto también se determinaron para 0.010, 0.020, 0.030 y 0.040 gm de Sn^{+4} . Las series de lecturas obtenidas se dan más adelante.

PORCIENTOS DE TRANSMITANCIAOBTENIDOS

Para poder definir la utilidad y confiabilidad de la técnica descrita anteriormente, es necesario hacer un análisis matemático de una serie de puntos dados por la relación de un valor en x , (cantidad de estaño) y su valor correspondiente en y (su % T observado).

Cada uno de los valores del % de T. será el promedio de una serie de 10 u 11 lecturas de soluciones de igual concentración.

La siguiente tabla presenta las 11 series de valores obtenidos.

Tabla # 6

gm Sn ⁺⁴ x	0.001	0.002	0.003	0.004	0.005	0.006	0.007	0.010	0.020	0.030	0.040
% T	19.0	28.0	39.8	53.5	37.2	61.0	75.0	83.8	86.3	78.0	65.8
y	19.2	28.3	40.3	54.2	38.2	64.5	76.8	84.0	86.8	78.5	66.5
	19.4	28.3	42.0	54.5	38.5	65.0	76.8	84.5	87.0	78.8	66.8
	19.6	28.5	42.8	55.0	39.5	65.8	77.2	84.8	87.7	79.2	68.5
	20.0	29.2	42.8	57.0	39.7	66.1	77.2	85.5	87.8	80.5	69.5
	20.0	29.2	43.0	57.8	39.8	66.2	77.2	86.0	88.0	80.7	70.2
	20.0	29.3	43.0	58.2	40.4	66.2	77.8	87.8	88.8	81.0	70.8
	20.2	29.8	43.4	58.5	40.8	66.8	78.0	88.6	88.8	81.0	71.0
	20.4	30.2	44.2	58.8	41.2	67.2	78.2	88.8	88.8	81.2	73.0
	20.8	30.6	45.2	59.2	42.8	68.0	79.2	91.2	89.0	81.8	73.0
	21.2	30.8	46.0	59.8	42.8	69.0	79.2		89.5	82.2	73.5

ANALISIS MATEMATICO

El análisis matemático tiene por objeto encontrar, mediante el empleo de los puntos obtenidos en la práctica, una ecuación que relacionando los valores de "x" con los valores de "y" nos dé una línea recta.

Es necesario también conocer que tan alejada de la realidad se encuentra, para de acuerdo a esto decidir si el método es - confiable o no.

El primer paso del análisis es obtener los puntos que van a corregirse. Estos puntos se presentan en la tabla # 7 dada a continuación, donde cada valor de "y" es el promedio de la serie de valores de % T correspondientes a su "x", y van acompañados por su rango, desviación media y variancia.

Tabla # 7.

x	y	Rango	M.D.	S ²
0.001	20.0	19.0-21.2	0.7	0.4
0.002	29.3	28.0-30.8	1.0	0.8
0.003	43.0	39.8-46.0	1.8	3.1
0.004	57.0	53.5-59.8	2.2	4.6
0.005	40.1	37.2-42.8	1.8	2.9
0.006	66.0	61.0-69.0	2.1	4.0
0.007	77.5	75.0-79.2	1.2	1.3
0.010	86.5	83.8-91.2	2.5	5.5
0.020	88.0	86.3-89.5	1.0	1.0
0.030	80.3	78.0-82.2	1.4	1.8
0.040	69.9	65.8-73.5	2.7	6.8

Corrección Matemática.

La corrección matemática va a hacerse mediante el método de Mínimos Cuadrados que es el que presenta la menor desviación. Para facilitar el desarrollo del método se va a emplear un cambio de variable mediante las siguientes ecuaciones:

$$V = \frac{x - x_0}{c} \qquad W = \frac{y - y_0}{d}$$

x_0 , y_0 , c , d . son valores arbitrarios.

Para saber el grado en que los valores de x están relacionados con y para formar una línea recta es necesario conocer el Coeficiente de Correlación, "r", que está dado por:

$$r = \frac{n\sum VW - \sum V \sum W}{\sqrt{[n(\sum V^2) - (\sum V)^2] [n\sum W^2 - (\sum W)^2]}}$$

La ecuación que vamos a encontrar mediante la corrección es del tipo: $y = a + bx$. Los valores de a y de b se obtienen mediante el empleo de las ecuaciones:

$$b' = \frac{n\sum VW - \sum V \sum W}{n\sum V^2 - (\sum V)^2}$$

$$b = b' \frac{d}{c}$$

$$a = \bar{y} - b\bar{x}$$

Una vez obtenida la ecuación de la recta se substituye cada valor de x , y se obtienen los valores de "y teórica," a continuación se grafican los puntos obtenidos y se traza la recta.

El porcentaje de desviación de la y teórica con respecto a la y real se saca en la siguiente forma:

$$\% \text{ Desv.} = \left[\frac{Y_t - Y_r}{Y_r} \right] 100$$

Por último se obtiene el % promedio de desviación, que como su nombre lo indica es un promedio de todos los porcentajes de desviación.

En seguida tenemos el desarrollo de la corrección matemática:

Se escogieron los siguientes valores para el cambio de variable: $x_0 = 0.001$, $c = 0.001$, $y_0 = 57.0$, $d = 1$.

Se hizo el cambio de variable y se obtuvieron los valores de v^2 , w^2 , vw , Σx , Σy , Σv , Σw , Σv^2 , Σw^2 , Σvw , que aparecen en la tabla # 8.

Substituyendo estos valores en las ecuaciones dadas anteriormente se obtienen los valores de r , b' , b , a .

$$r = \frac{11(2078) - (117)(30.6)}{\sqrt{[11(2895) - (117)^2] [11(5659.7) - (30.6)^2]}}$$

$$r = 0.5777$$

$$b' = \frac{11(2078) - 117(30.6)}{11(2895) - (117)^2}$$

$$b' = 1.0617$$

$$b = 1.0617 \left[\frac{1}{0.001} \right]$$

$$\underline{b = 1061.7}$$

$$a = 59.7818 - (1061.7)(0.0116)$$

$$\underline{a = 47.47}$$

La ecuación de la recta es:

$$\underline{y = 47.47 + 1061.7 x}$$

Los valores de y teórica, así como los % de desviación aparecen en la tabla # 8.

El % Promedio de Desviación es de 36.6

La gráfica # 1 presenta los puntos reales. La gráfica # 2 es una ampliación de la zona comprendida desde 0.001 hasta 0.007 gm de Sn^{+4} . La gráfica # 3 presenta la línea recta corregida y los puntos reales.

Notas de las gráficas.-

* Observese que a partir de este punto hay una regresión en los valores de % T lo cual anula la utilidad de la curva entre 0.001 y 0.007.

** En esta gráfica puede observarse que hay una zona entre 0.001 y 0.007 que podría haber sido útil si no hubiera regresión.

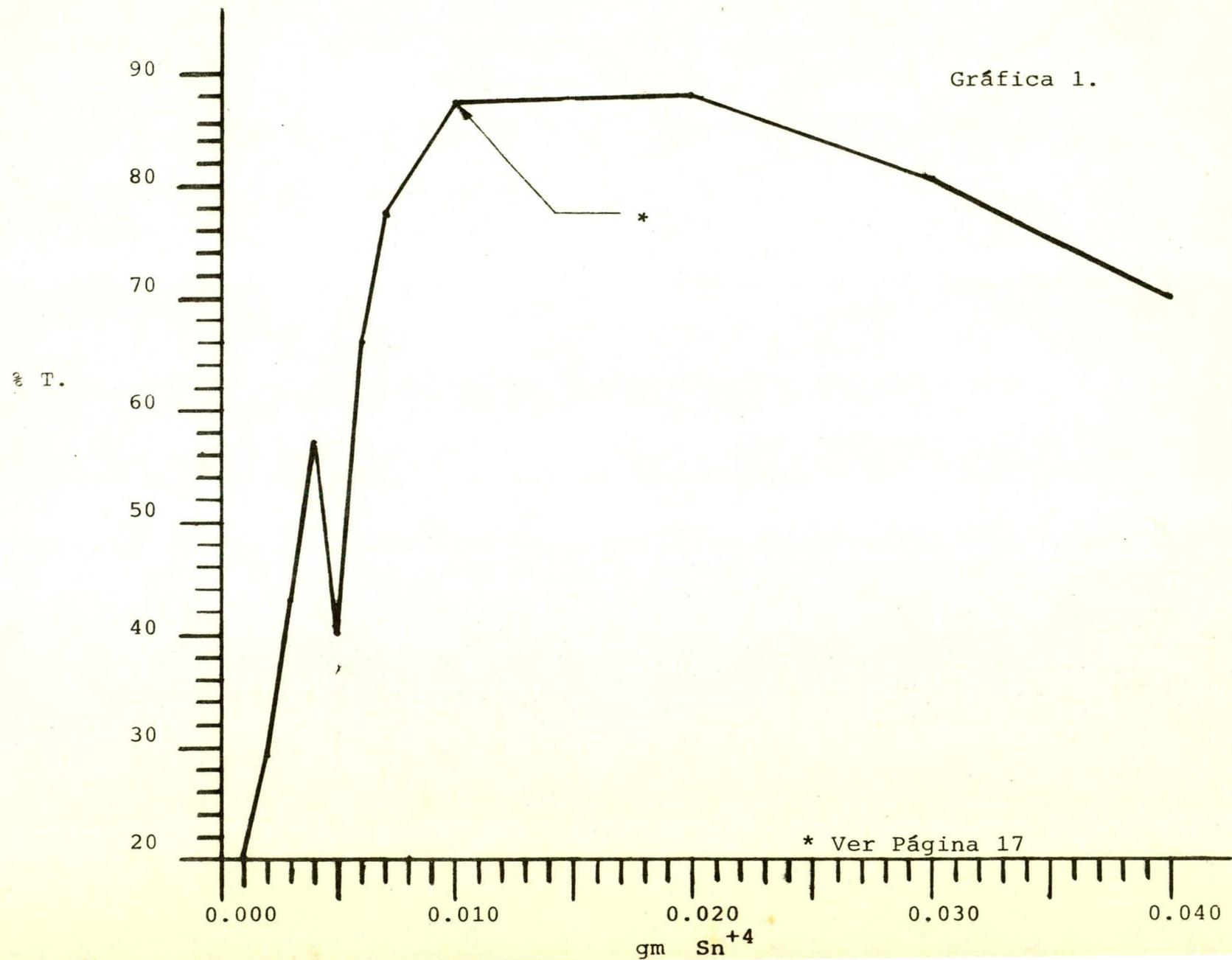
*** Como puede apreciarse los puntos reales están muy lejos de la recta obtenida.

Tabla # 8

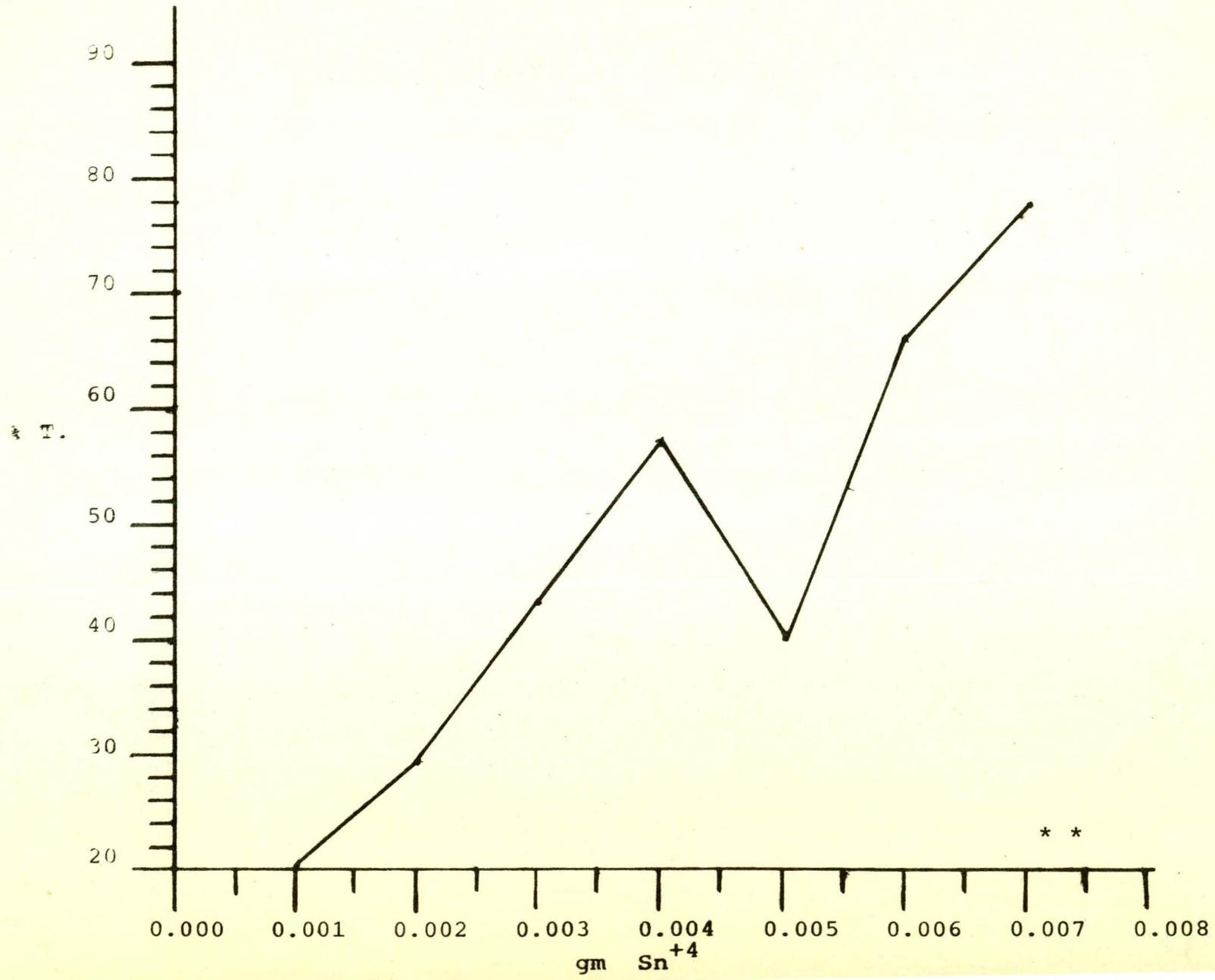
x	y_r	V	W	V^2	W^2	VW	y_t	% Desv.
0.001	20.0	0	-37.0	0	1369.00	0	48.5	142.5
0.002	29.3	1	-27.7	1	767.29	-27.7	49.6	69.3
0.003	43.0	2	-14.0	4	196.00	-28.0	50.7	17.9
0.004	57.0	3	0	9	0	0	51.7	- 9.3
0.005	40.1	4	-16.9	16	285.61	-67.6	52.8	31.7
0.006	66.0	5	9.0	25	81.00	45.0	53.8	-18.5
0.007	77.5	6	20.5	36	420.25	123.0	54.9	-29.2
0.010	86.5	9	29.5	81	870.25	265.5	58.1	-32.8
0.020	88.0	19	31.0	361	961.00	589.0	68.7	-21.9
0.030	80.3	29	23.3	841	542.89	675.7	79.3	- 1.2
0.040	69.9	39	12.9	1521	166.41	503.1	89.9	28.6
0.128	657.6	117	30.6	2895	5659.70	207.8		

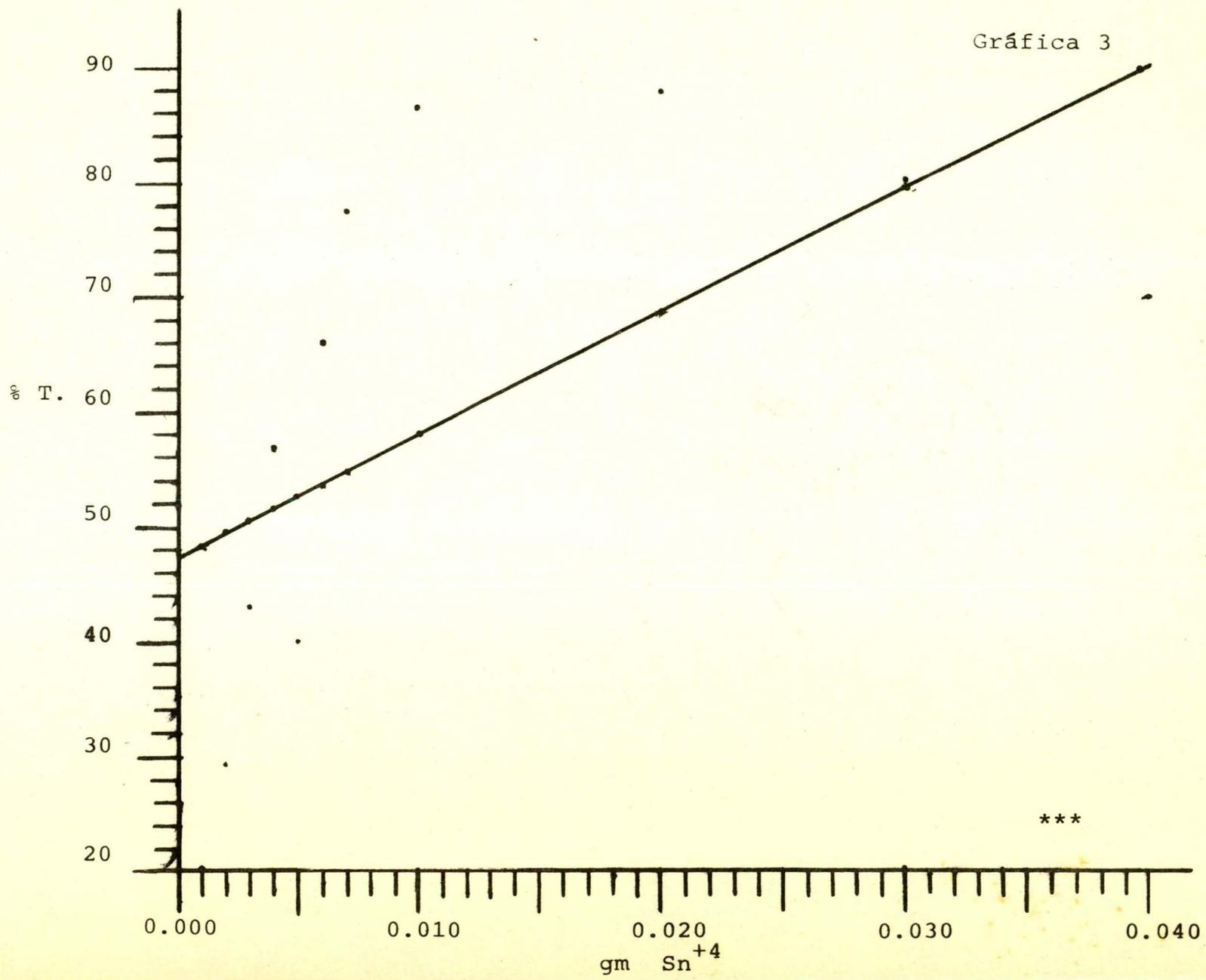
Promedio % de Desviación

36.6



Gráfica 2.





DISCUSIONES.

Habiendo analizado todas las posibilidades de variación en el método hemos encontrado que existe una gran variación de resultados, la cual nos dá datos erráticos en cada sistema empleado.

Cada vez que se ha intentado una modificación al método se obtiene una serie de resultados concordantes, y después sin causa justificada aparecen datos totalmente disparejos, que no son además reproducibles.

Las circunstancias anteriores predominan tanto en la determinación directa como en la determinación por regresión.

CONCLUSIONES.

La aparición de datos erráticos induce un factor de inseguridad en el método.

El Análisis Matemático nos da un Porcentaje Promedio de Desviación de 36.6, lo cual nos lleva a la conclusión de que el método no es aceptable.

RESUMEN.

Se estudió el desarrollo de un posible método para utilizar el ácido 2-nitrofenilarsónico como reactivo espectrofotométrico de estaño.

BIBLIOGRAFIA.

Servicio Informativo Merck. Núm. 19. México, D.F.

(1) Vogel, Arthur I. "Química Analítica Cuantitativa". Editorial Kapelusz. Buenos Aires, Argentina, 1960. Vol. 1. pags. 170-171; 611-612.

Mahr, Carl. "Prácticas Fundamentales de Química Inorgánica". Ediciones Grijalbo S.A. Barcelona-México, 1965. pag. 395.

Sanderson, R.T. "Periodicidad Química", Ediciones Aguilar S.A. Madrid España, 1964. pags. 257; 555-556.

Davis, Dale S. "Nomografía y Ecuaciones Empíricas". Compañía Editorial Continental S.A. Primera edición. México D.F. 1965. pags. 21-23.

Desrosier, Norman W. "Conservación de Alimentos". Compañía Editorial Continental S.A. Primera Edición. México D.F. 1973. pags. 197-285.

Amos, A.J. y otros. "Manual de Industria de los Alimentos". Editorial Acribia. Diecinueveava edición. Zaragoza, España, 1968. Pags. 232-233; 830-831.

Cherim, Stanley M. "Química Aplicada". Nueva Editorial Interamericana S.A. de C.V. Primera Edición. México D.F. 1974. pags. 330-349.

Skoog, Douglas A. West, Donald M. "Análisis Instrumental". Nueva Editorial Interamericana S.A. de C.V. Primera Edición. México D.F. 1975. pags. 27-67.

800255

Encuadernación El Modelo
Diego de Montemayor 904 Nte. y Artcaga
Tel. 74-62-37
Monterrey, N. L., México

FECHA DE DEVOLUCION

El último sello marca la fecha tope para ser devuelto este libro.

Vencido el plazo, el lector pagará 1.00 peso por cada día que pase.

Plata 153,314

<p>18 NOV 1980</p> <p>7 OCT 1980</p> <p>8 OCT 1980</p> <p>14 NOV 1980</p> <p>24 NOV 1980</p>		
--	--	--