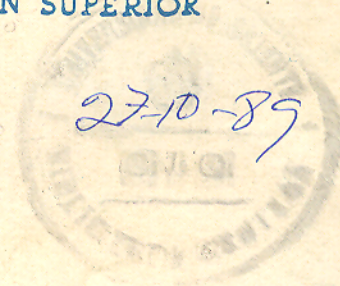


Revista Cubana  
de  
QUÍMICA  
3

MINISTERIO DE EDUCACION SUPERIOR

Vol. I. 1985





REVISTA CUBANA DE QUIMICA

Publicación Trimestral del Ministerio de Educación Superior  
auspiciada por la SOCIEDAD CUBANA DE QUIMICA.

Editada por la Dirección de Información Científico-Técnica,  
Universidad de Oriente.

Vol. 1, No. 3, 1985

---

CONSEJO DE REDACCION

C.Dr. José Antonio Fernández G.	Presidente
C.Dr. María Luisa Estévez M.	Secretario
C.Dr. Martha Sanfeliz P	
C.Dr. Catalina Bermúdez	
C.Dr. Rubén Álvarez B	
Lic. Rafael Acevedo del Monte	
C.Dr. Víctor Julio Rodríguez	
Lic. Hernán Vélez Castro	
C.Dr. Vicente Vérez V.	
C.Dr. Francisco Fernández Gómez	
Lic. Rubén del Toro D.	
Lic. Andrés Novoa	
C.Dr. Tania Ochoa	

---

Responsable de Edición:	María Luz García Ferrada
Redacción y corrección:	Irma Wettlin Moreno
Diseño de Portada:	Eduardo Allende Ivonnet
Mecanografía:	Gisela Hernández Rodríguez

---

La reproducción total o parcial de los artículos debe efectuarse  
con autorización del editor

---

SOLICITUD DE SUSCRIPCION EN EL EXTRANJERO

Ediciones Cubanas	<u>Precio en dólares (US\$):</u> América
Sub-dirección de exportación	del Norte \$15.00, América del Sur
Apartado No. 605	\$15.00. Europa y otros \$15.00
Ciudad de La Habana Cuba	Cuatro números por año

SOLICITUD DE SUSCRIPCION EN CUBA

Departamento de Selección y Adquisición	<u>Precio en moneda nacional:</u>
DICT. Universidad de Oriente	\$ 1.50 el ejemplar
Gaveta Postal 5015	\$ 6.00 anual
Santiago de Cuba	



## SUMMARY

---

LIVING RADICAL POLYMERIZATIONS. I. Simionescu and Bogdan Simionescu	1
RESEARCH ON PETROLEUM AND ITS DERIVATIVES THROUGH THE METHODS OF PARAMAGNETIC RESONANCE AND DOUBLE-NUCLEAR-ELECTRONIC RESONANCE. Y.V. Bogachov, B.F. Leningrado	13
A FORTRAN PROGRAM TO ANALYZE THE KELLEN-TUDOS COPOLYMERIZATION EQUATION. J. Rieumont, L.M. Armas	23
SYNTHESIS OF TRIS (MORPHOLINDITHIOCARBAMATE) IRON III. EXPERIMENTAL DESIGN. Moisés Huertemendía Marín	27
RESISTANCE TO PITS OF DIFFERENT STAINLESS STEELS BECAUSE OF SUGAR CANE JUICE. Refaelido Caro, Rubén Mondul, Remigio Quintero	37
PERCHLOROVINYL PAINT FOR PROTECTION AGAINST CORROSION ACTION. Nadezhda Polianska, Víctor Otero Lenzarotti	43
REMOVAL OF COLLOIDS AND IMPROVEMENT OF THE FILTRABILITY APPLYING QUATERNARY AMINES. Vladimir V. Chopik, Alberto Fariñas	51
DEXTRAN REMOVAL AND IMPROVEMENT OF FILTRABILITY APPLYING QUATERNARY AMINE. Vladimir V. Chopik, Emigdio González Reboles	57
PECULIARITIES OF THE LEACHING PROCESS OF COMPLEX MATERIALS. L.J. Fiffe, G.P. Ustiugov	63
INFLUENCE OF COMPOSITION DURING GASEOUS PHASE ON EVAPORATION PROCESS OF SAMPLES IN GRAPHITE FURNACE FOR ATOMIC ABSORPTION. J.A. Fernández González	73
POLAROGRAPHIC AND COLORIMETRIC DETERMINATION OF TITANIUM IN SAND FOR CONSTRUCTION WORKS. J. Alpizar, A. Morúa	83
PHOTOMETRIC EXTRACT DETERMINATION OF COPPER (II) WITH OXIME FURFURAL. J.J. Rodríguez, G. Hernández, J.A. Silva, E. Chacón, R. Mocelo	89
SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF PALADIUM (II) WITH FURIL ACROLEIN OXIME. J.A. Silva, G. Hernández, J.J. Rodríguez, E. Chacón, R. Mocelo	91



## SUMARIO

LIVING RADICAL POLYMERIZATIONS. Cristofor I. Simionescu and Bogdan C. Simionescu	1
INVESTIGACION DEL PETROLEO Y SUS DERIVADOS POR LOS METODOS DE RESONANCIA PARAMAGNETICA ELECTRONICA Y RESONANCIA DOBLE NUCLEAR-ELECTRONICA. Y.V. Bogachov, B.F. Leningrado	13
A FORTRAN PROGRAM TO ANALYSE THE KELLEN-TUDOS COPOLYMERIZATION EQUATION. J. Rieumont, L.M. Armas	23
SINTESIS DEL TRIS (MORFOLINDITIOCARBAMATO) HIERRO (III). DISEÑO EXPERIMENTAL. Moisés Huertemendía Marín	27
RESISTENCIA A LA CORROSION PICADURA DE DIFERENTES ACEROS INOXIDABLES ANTE EL JUGO DE CAÑA. Reinaldo Caro, Rubén Mondul, Remigio Quintero	37
PINTURA A BASE DE PERCLOROVINILO PARA LA PROTECCION CONTRA LA CORROSION. Nadezhda Polianska, Víctor Otero Lanzerotti	43
REMOCION DE COLOIDES Y MEJORAMIENTO DE LA FILTRABILIDAD APLICANDO AMINAS CUATERNARIAS. Vladimir V. Chopik, Alberto Fariñas	51
REMOCION DE DEXTRANA Y MEJORAMIENTO DE LA FILTRABILIDAD APLICANDO AMINA CUATERNARIA. Vladimir V. Chopik, Emigdio González Rebola.	57
PECULIARIDADES DEL PROCESO DE LIXIVIACION DE MATERIALES COMPLEJOS. L.J. Fiffe, G.P. Ustiugov	63
INFLUENCIA DE LA COMPOSICION DE LA FASE GASEOSA EN EL PROCESO DE EVAPORACION DE MUESTRAS EN HORNO DE GRAFITO PARA ABSORCION ATOMICA. J.A. Fernández González	73
DETERMINACION POLAROGRAFICA Y COLORIMETRICA DE TITANIO EN ARENAS DESTINADAS A LA CONSTRUCCION. J. Alpizar, A. Morúa	83
DETERMINACION EXTRACTOFOTOMETRICA DE COBRE II CON FURFURAL OXIMA. J.J. Rodríguez, G. Hernández, J.A. Silva, E. Chacón, R. Mocelo	89
DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE PALADIO (II) CON FURILACROEINA OXIMA. J.A. Silva, G. Hernández, J.J. Rodríguez, E. Chacón, R. Mocelo	91



# LIVING RADICAL POLYMERIZATIONS

C.I. Simionescu, B.C. Simionescu  
Department of Organic and Macromolecular Chemistry  
Polytechnic Institute of Jassy, R-6600 Jassy, Romania

## Introduction

In recent years, numerous papers have investigated the field of radical polymerization. The interest in one of the mostly well-known reactions in macromolecular chemistry is not surprising, considering that:

- a) about 60 % of the now available polymers are still obtained by radicalic techniques;
- b) a thorough study of the published work on the kinetics of radical polymerization shows that many aspects are not as fully as reassuringly cleared.

Thus, the existing models of radical polymerization kinetics, based on a number of assumptions, do not always describe realistically the polymerization processes. Particularly, this is true in solution polymerization, at high initiator concentration, and especially at high conversion of monomer to polymer.

The search for more realistic kinetic schemes, capable of describing to a greater extent

the polymerization processes, and having general applicability to different monomers, homopolymerization and copolymerization to complete conversion, led to different kinetic models which represent -with few exceptions- only improvements of the simplest (classical) kinetic model of the free radical polymerization.

As it is known, this model implies the existence of three different stages: initiation, propagation and termination; to solve it in order to obtain kinetic expressions, it is assumed that:

- a) the radical reactivity is independent of the chain length (e.g. the termination rate constant is not a function of the chain length);
- b) the rate of chain initiation equals the rate of chain termination;
- c) the radicals formed in chain transfer reactions (to monomer, initiator, solvent, impurity, chain transfer agent) immediately reinitiate the propagation of new chains; and

---

Presentado 11-6-85

© Universidad de Oriente

Revista Cubana de Química, Vol. I, No. 3, 1985



- d) the chains are very long, so that the amount of monomer consumed during initiation and chain transfer reactions is smaller as compared to that of propagation.

Quite surprisingly, practically no studies were concerned with radical polymerizations which proved to be unconventional from the kinetic point of view. At the same time, living anionic polymerization, discovered by Szwarc many years ago, as well as quasi-living carbocationic polymerization\*, quite recently reported /1/, have been fully accepted.

In this context, the present paper is aimed at presenting the existing experimental evidences on living radical polymerization, with an emphasis on a new method of polymer synthesis, namely plasma-induced polymerization (copolymerization), as technique of obtaining living macroradicals (long-lived macroradicals)\*\*.

\* Quasiliving carbocationic polymerization is a unique technique for the synthesis of polymers (copolymers) with "tailored" compositions, molecular weights and narrow molecular weight distributions. It has been predicted that the molecular weight dispersion limit in quasiliving carbocationic polymerizations is 1.33 /2/.

\*\* Living polymers are macromolecular chains formed on the complete absence of chain transfer and termination, whereas long-lived chains may undergo these reactions to some (small) extent.

## Theoretical Considerations

A classical living polymerization is an addition polymerization characterized by the absence of both transfer and termination reactions. As a consequence,

- a) the concentration of active centers remains constant during the process; and
- b) the degree of polymerization increases linearly with monomer consumption.

In a living system, a polymer with the molecular weight polydispersity near unity has to be obtained. The living character of a radical polymerization should thus be defined by three parameters:  $[R\cdot] = \text{const.}$ ,  $\overline{DP}_n \simeq \Delta M / [R\cdot]$  (where  $\Delta M$  is the amount of monomer built into the polymer) and  $\overline{M}_w / \overline{M}_n = 1$ .

Theoretically, in order to convert a radical polymerization into a living radical polymerization, the transfer and termination steps are to be eliminated or, at least, drastically diminished. This can be performed if:

- a) the concentration of the chemical initiator is highly diminished and the initiator decomposes very rapidly (the formation of a very small number of growing chains, i.e., a low probability of occurrence of recombination and disproportionation reactions);



- b) the polymerization process is carried out at as low temperatures as possible, in order to minimize transfer reactions and to increase the viscosity of the medium (the termination rate constant is inversely proportional to the viscosity of the system);
- c) the medium is free of radical polymerization inhibitors, impurities (and the solvent eventually used has a low transfer constant); and
- d) the mobility of the growing macroradicals is strongly diminished, e.g. by increasing the medium viscosity by lowering the reaction temperature, by macroradical "trapping" or complexing.

Living macroradicals should be obtained in all these circumstances. However, only few studies exist on living radical polymerization, even if the formation of living chains of radicalic nature has been observed in some cases.

Thus, for some monomers, a prolonged post-polymerization period has been noticed during photo and  $\gamma$ -ray initiated polymerization (see that both polymerization techniques require very pure media and low reaction temperatures).

#### SHORT REVIEW OF RESEARCH WORK ON LIVING RADICAL POLYMERIZATION \*

A possibility of living radical polymerization of styrene was pointed out as early as 1957, for Vol. I, No. 3, 1985

emulsion polymerization under an intermittent irradiation of light /3/. Later on, the same idea was applied for emulsion polymerization by using ozonized polypropylene (low concentration of hydroperoxide groups) and some reducing agents as initiators.

The initiation reaction occurred on the surface of the oxidized polymer and the monomer radicals, adsorbed on the polypropylene backbone, propagate until they reach a certain dimension; then, the macroradicals depart from the polypropylene surface and form polymer particles in the emulsion. The monomer is continuously supplied into the particles from the water phase, but no low-molecular weight radicals which can react with the macroradicals existing in the medium, termination do not occur and living macroradicals are produced /4, 5/.

The polystyryl living macroradicals thus obtained were used as macromolecular initiators for block copolymerization reactions /6/.

The molecular weight of the macromolecular initiator was shown to increase with conversion and its polydispersity was determined to be very narrow ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.01-1.13$ ).

\* Living radical polymerization (copolymerization) was reviewed by A.A. Berlin, S.A. Volfson and N.S. Enikolopian (Advances in Polymer Sci., vol. 38, 1981, pp. 89-140); the preparation of block polymers from long-lived macroradicals was reviewed by R. Jerome, R. Fayt and T. Ouhadi (Prog. Polym. Sci., vol. 10, 1984, pp. 87-170).



The formation of living macroradicals was also observed when systems of some alkyl peroxides and amines were used as initiators /7/. Radical polymerization without termination was also reported to occur in other cases, e.g. in the case of monomers complexed with guest compounds /8/, of ethylene polymerization with the triethylaluminum/  $\gamma$ -butyrolactone/tertbutyl perisobutirate system /9, 10/ and methyl methacrylate system, in the presence of complexing agents /11, 12/.

The chain termination rate constant in radical polymerizations was shown to decrease strongly with the introduction of a polyfunctional complexing agent into the system. To exemplify, an especially sharp decrease of the termination rate, up to the formation, under certain conditions, of living macroradicals, was reported for the methyl methacrylate-orthophosphoric acid system (bulk polymerization, 25 °, under UV initiation) /13/.

The introduction of orthophosphoric acid into methyl methacrylate results in a strong increase of the viscosity of the medium, and also in the formation of intra- and intermolecular hydrogen bonds between the carbonyls of polymer active chains and the three hydroxyls of the phosphoric acid, these sharply reducing the mobility and the possibility of participation of macroradicals in the act of bimolecular termination.

Solid state polymerization of acrylamide with  $\gamma$ -ray irradiation leads to polymer radicals stable for long periods of time at room temperature /14/, and its derivatives (N-methylacrylamide, methacrylamide, N-methyl-methacrylamide) produce long-lived macroradicals /15, 17/ capable of acting as macromolecular initiators in block copolymer synthesis.

Finally, an interesting model for living radical polymerization was proposed by Otsu *et al.* /18/; this model is based on the usage -as initiators- of organic sulfides able to act as thermal photoiniferters (initiator-transfer agent-terminator) to synthesize mono- and  $\alpha, \omega$ -bifunctional oligomers and polymers /19, 22/.

#### PLASMA-INDUCED POLYMERIZATION

Plasma-induced polymerization (copolymerization) is a new method of polymer synthesis. The initiation reaction takes place in the gaseous phase and the formation of low molecular weight active species acting as initiator is (practically) instantaneous. The molecular weight and polydispersity of the resulting polymers are directly related to the reaction conditions. The activity of the propagating chains appears to be unusually high and very stable in time, even at room temperature (the reasons of this particular behaviour will be presented in the following pages). The polymerization reactions performed



according to this technique yield very high or ultrahigh molecular weight polymers and occur at room temperature.

## Experimental Techniques

The general experimental procedure has been described in our papers\* related to this subject /23, 24/. Typically, the monomers were purified with great care and then introduced in polymerization ampoules, frozen in liquid nitrogen after degassing, evacuated repeatedly to  $10^{-3}$  -  $10^{-4}$  Torr, and finally sealed. An electrical discharge was then operated between two external electrodes, situated at about 2.5 cm and 7.0 cm, respectively, from the frozen sample.

Both electrodes were coupled to a high frequency discharge generator (frequency 2.5 MHz power 100 W). A third electrode, not connected to the power source, was placed at about 1.0 cm from the sample, in order to restrict the discharge, and to impede it to touch the frozen monomer. Discharges were operated during 20-300 seconds. The ampoules were kept in dark, at room temperature, for different periods of time, then opened to separate the polymer.

All polymers and copolymers obtained through this technique proved to be completely soluble in specific solvents. No mechanical stirring was applied to the polymer

(copolymer) solutions at any stage, to prevent shear degradation /25/.

## Ultrahigh Molecular Weight Polymers (Pleistomers)

Different homo- and copolymerization reactions initiated as previously described were studied. Figure 1 presents the molecular weights of the polymers obtained through solution and bulk homopolymerization of some usual monomers. The determined molecular weights, generally very high, can be further increased by increasing the post-polymerization period, as well as by selecting the initiation conditions.

The term of "pleistomers" ("pleistos"- very many, i.e. "very many mers") was proposed /26/ to designate such ultrahigh molecular weight polymers and to distinguish them from the usual molecular weight macromolecular compounds. Some of the solution properties\* of these polymers have been studied /27, 29/; they proved to be a very useful experimental material for the reconsideration of some aspects of polymer physics.

## Copolymerization Reactions

Different copolymerization reactions were carried out in order to determine the character

\* All papers treating this subject were published under the general title of "Plasma-Induced Polymerization".

\* All papers treating this subject were published under the general title of "Solution Properties of Ultrahigh Molecular Weight Polymers".



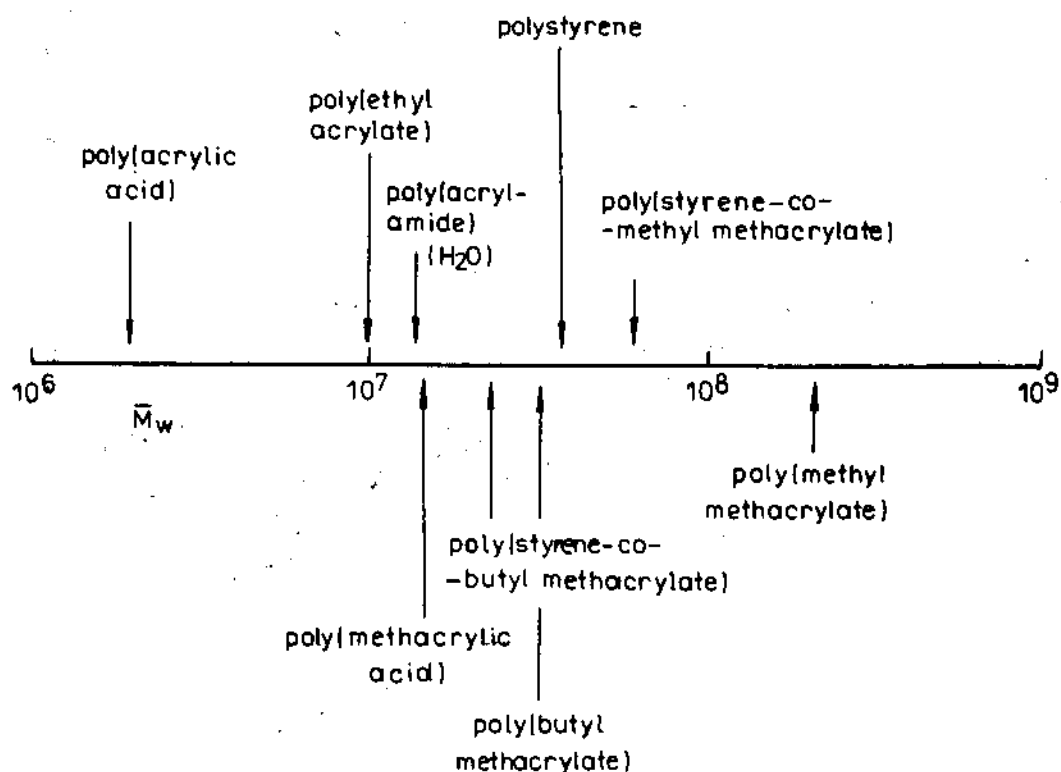


Fig.1 Weight-average molecular weights of the polymers (copolymers) obtained by plasma-induced polymerization

TABLE 1  
PLASMA-INDUCED BULK COPOLYMERIZATIONS

$M_1/M_2$ system	$r_1$	$r_2$	$\sigma^{(a)}$
Methyl methacrylate/styrene	0.41	0.57	0.48
Methyl methacrylate/alpha-methyl styrene	0.42	0.22	0.21
Acrylonitrile/alpha-methyl styrene	0.03	0.14	
Methacrylonitrile/styrene	0.21	0.34	1.00
Butyl methacrylate/styrene	0.59	0.74	

(a)  $\sigma$  is the probability of alternating coisotactic addition



of plasma-induced reactions. Inhibition experiments performed in the presence of radical polymerization inhibitors showed that a radical mechanism is involved.

The copolymerization reactions (table 1) confirmed the radical character. Thus,

- the reactivity ratio values of the copolymerized monomers were found to be very close to those resulting from the classical radical copolymerization of the same monomer pairs; and
- the microstructure of the copolymers proved to be similar to that of their radically obtained homologues.

All copolymers obtained through plasma-induced copolymerization techniques, no matter the compositions, present a small compositional heterogeneity /30/.

### Kinetic Aspects

Plasma-induced polymerization processes were characterized, in all the studied cases, by a gradual increase of the viscosity of the reaction milieu in time. Both molecular weight and conversion were observed to grow during days and even weeks after initiation. To exemplify, in the concrete case of low conversion plasma-induced bulk homopolymerization of styrene, the relative viscosity of the system increased 200 times in about 400 hours (post-polymerization period), the weight average molecular weight reached  $2.0 \cdot 10^7$ .

while the conversion remained under 3 % (figure 2).

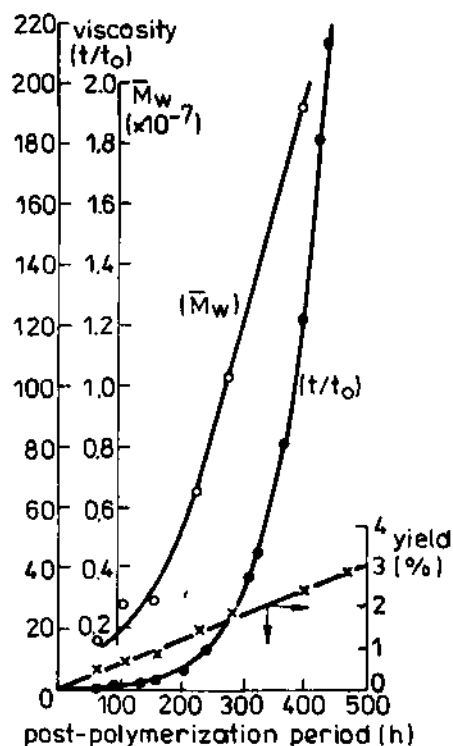


Fig.2 Variation of the relative viscosity of the system, of the weight-average molecular weight and of the yield with post-polymerization period for plasma-induced bulk homopolymerization of styrene

The same evolution of the conversion and of the molecular weight with the post-polymerization time were observed to appear during the homopolymerization of methyl methacrylate (figure 3) or during the copolymerization of this monomer with styrene (figure 4).

Plasma-induced polymerization reactions can be directed, under proper conditions, to yield low molecular weight polydispersity macromolecular compounds. The macromolecular weight heteroge-



neity was found to decrease with post-polymerization period (tables 2 and 3).

All experimental data lead to the following polymerization mechanism:

When submitted to plasma discharge, gaseous monomer molecules suffer different processes, yielding small active radicals. The greatest part of the formed low molecular weight radicals are annihilated by mutual recombination and only part of them are directed towards the surface of the frozen monomer, being consumed by reacting with monomer molecules to produce macroradicals.

The initiation is instantaneous and, under proper conditions, only a very small number of active species act as propagating centers a few moments after the discharge. An approximative calculation showed that the concentration of the formed radicals is about  $10^5$  -  $10^7$  times less important than in a classical radical polymerization /31/. In these conditions, at least as long as the conversion is small, the only reaction to be considered is propagation. The absence of termination reactions explains the appearance of auto-acceleration processes for very small conversions, processes which are molecular weight depending phenomena.

Both the conversion and the molecular weight produce a dramatic increase of the viscosity of

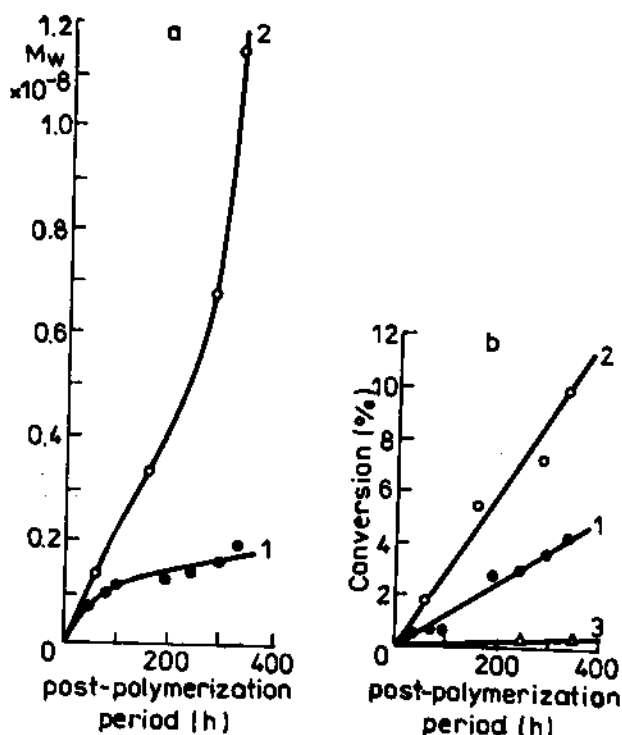


Fig.3 Dependence of the weight-average molecular weight (a) and conversion (b) on the post-polymerization period for plasma-induced bulk homopolymerization of methyl methacrylate. 1-20 sec. discharge initiation; 2-60 sec. discharge initiation; 3-thermal polymerization. These data were obtained for two different portions of the monomer

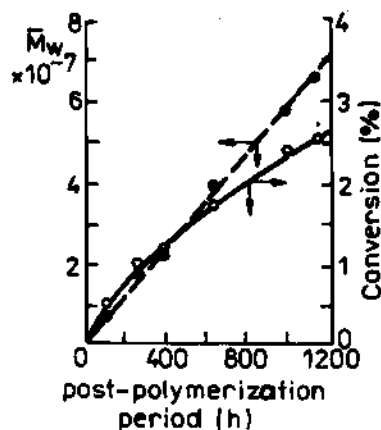


Fig.4 Dependence of weight-average molecular weight and conversion on the post-polymerization period for plasma-induced bulk copolymerization of methyl methacrylate and styrene. The initial monomer mixture was calculated as to yield copolymers of 50:50 composition.



TABLE 2

MOLECULAR WEIGHT AND POLYDISPERSITY DATA OF POLY(METHYL METHACRYLATE) SAMPLES OBTAINED BY PLASMA-INDUCED POLYMERIZATION (a)

Sample	Post-polymerization period (h)	$\bar{M}_w \cdot 10^{-7}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-7}(b)$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
1	44.5	0.7497	0.5418	1.384
2	77.5	0.9996	0.7331	1.365
3	98.0	1.1735	0.8995	1.305
4	196.5	1.2268	0.9422	1.302
5	243.5	1.3495	1.0381	1.299
6	293.0	1.5876	1.2307	1.290
7	333.5	1.8726	1.4573	1.285

(a) 20 sec discharge initiation

(b) calculated from light scattering data

TABLE 3

MOLECULAR WEIGHT AND POLYDISPERSITY DATA OF METHYL METHACRYLATE-STYRENE 50 : 50 RANDOM COPOLYMERS OBTAINED BY PLASMA-INDUCED BULK COPOLYMERIZATION

Sample	Post-polymerization period (h)	$\bar{M}_w \cdot 10^{-7}$			$\bar{M}_n \cdot 10^{-7}$
		D (a)	EMK (a)	C (a)	
1	120	0.73	0.73		
2	280	1.84	1.79	1.83	1.13
3	480	2.04	2.02		
4	640	3.68	3.95	3.73	2.49
5	1003	5.53	5.77		
6	1143	6.76	6.60		

(a) D, 1,4-dioxane; EMK, ethyl methyl ketone; C, cyclohexanol (theta solvent at 68.6 °C).



the reaction milieu, followed by a decrease of the mobility of the macromolecular chains and of the number of collisions between the growing chains. The reaction rate constant of the termination strongly decreases after viscosity's reaching a relatively high value, which appears for very low conversions, but very high molecular weights.

Due to the enormous increase of the viscosity for low conversions, the termination reactions can be excluded.

The formation of living macroradicals is thus possible. Both translational and segmental diffusion of the growing chains - in order to collide - are function of the medium viscosity, and the termination rate constant in radical polymerization systems is inversely proportional to the viscosity. At the same time, plasma-induced polymerization takes place at room temperature, so that the transfer reactions have small importance.

These considerations also explain the slow, but permanent decrease of the polydispersity of the polymers with the post-polymerization period.

A kinetic model of this radical polymerization with instantaneous initiation and without termination, based on experimental data and theoretical considerations, has been previously published /32/.

### Living Macroradicals as Macromolecular Initiators

The best proof of the existence of living macroradicals in plasma-induced polymerization media is their being used as macromolecular initiators, e.g., for the synthesis of block copolymers. Different experiments were carried out in this field.

Thus, acrylic acid was submitted to the discharge and the conversion reached 100 % after 5 hours ( $\bar{M}_w = 6 \cdot 12 \cdot 10^6$ , according to the control experiment). 30 days later, a freshly distilled and degassed amount of acrylic acid was introduced, and the sample was opened 5 days later. 13.65 % from the newly added monomer was transformed in polymer; the weight average molecular weight of the sample was  $\bar{M}_w = 1.43 \cdot 10^7$ .

When styrene was added, 20 days after the conversion of acrylic acid reached 100 % and the sample was opened after 10 days, the result of the whole process was a very elastic, rubbery compact block. Styrene polymerized completely, but only free poly (acrylic acid) and poly (acrylic acid-b-styrene) were separated from the reaction mixture.

These two examples, selected from a larger number of experiments further prove the existence and activity of living macroradicals produced in plasma-induced polymerization conditions.

## Conclusions

Data presented attest that, notwithstanding the relatively advanced state of radical polymerization process, a lot of aspects are still to be considered.

Both experimental results and theoretical considerations prove the existence of living macroradicals appearing in some radical polymerization processes, both in homogeneous and heterogeneous media. Due to its characteristics, the particular case of plasma-induced polymerization seems to be very adequate to the study of these long living species.

These results open new prospects in the field of macromolecular science, part of them being previously characteristic only for living anionic polymerization processes:

- a) the possibility of synthesizing, by a radical mechanism, very well defined ("tailored") homopolymers, copolymers and block copolymers with ultrahigh molecular weights and narrow polydispersity;
- b) these polymers offer the experimental material to be used for the reconsideration of some aspects of polymer physics, e.g., concerning polymer solutions, and of radical polymerization kinetics;
- c) some very interesting practical applications could be envisaged

e.g., the easy synthesis of ultrahigh molecular weight polymers for secondary oil recovery or for drag reduction in turbulent flow.

## Bibliography

1. KENNEDY, J.P., T. KELEN and F. TUDOS: J. Macromol. Sci. Chem., **A18**, 1189 (1982-1983) and all the articles in the same issue.
2. KELEN, T.: Ibid., **A18**, 1339 (1982-1983).
3. BIANCHI, J.P., F.P. PRICE and B.H. ZIMM: J. Polym. Sci., **XXV**, 27 (1957).
4. MIKULASOVA, D., V. CHRASTOVA and P. CITOVICKY: Eur. Polym. J., **10**, 551 (1974).
5. MIKULASOVA, D. and M. GHEORGHIU: Chem. Zv., **18**, 614 (1964).
6. HORIE, K. and D. MIKULASOVA: Macromol. Chem., 175, 2091 (1974).
7. INOUE, T. and T. KOTANI: 26 IUPAC Symposium, Tokyo, Preprint, 1438 (1977).
8. FARINA, M. and G.D. SILVESTRO: J. Chem. Soc., Chem. Commun., 842 (1976).
9. YATSU, T., T. OHNO, H. MAKI and H. FUJII: Macromolecules, **10**, 243 (1977).
10. Ibid., **10**, 249 (1977).
11. GARINA, E.S., V.B. GOLUBEV, V.P. ZUBOV and V.A. KABANOV: Vyskomol. Soedin., XVIII, 287 (1976).
12. OLENIN, A.V., M.B. LACHINOV, V.A. KASAIKIN, V.P. ZUBOV and V.A. KABANOV: Ibid., **AXX**, 447 (1978).
13. GARINA, E.S., A.V. OLENIN, V.P. ZUBOV, S.I. KUCHANOV, E.S. POVOLOT-SKAYA and V.A. KADANOV: J. Polym. Sci., Chem. Ed., **16**, 2199 (1978).
14. ADLER, G., D. BALLANTINE and B. BAY-SAL: J. Polym. Sci., **43**, 195 (1960).



15. TANAKA, H., T. SATO and T. OTSU: Macromol. Chem., Short Commun., **180**, 267 (1979).
16. SATO, T., T. IWAKI, S. MORI and T. OTSU: J. Polym. Sci., Chem. Ed., **21**, 819 (1983).
17. SATO, T., T. IWAKI and T. OTSU: Ibid., **21**, 943 (1983).
18. OTSU, T., H. YOSHIDA and T. TAZAKI: Macromol. Chem., Rapid Commun., **3**, 133 (1982).
19. OTSU, T. and H. YOSHIDA: Ibid., **3**, 127 (1982).
20. OTSU, T., M. YOSHIDA and A. KURIYAMA: Polym. Bull., **7**, 45 (1982).
21. OTSU, T. and H. YOSHIDA: Ibid., **7**, 197 (1982).
22. OTSU, T. and A. KURIYAMA: J. Macromol. Sci. Chem., **A21**, 961 (1984).
23. SIMIONESCU, B.C., M. LEANCA, S. IOAN and C.I. SIMIONESCU: Polym. Bull., **4**, 415 (1981).
24. SIMIONESCU, C.I. and B.C. SIMIONESCU: Rev. Roum. Chim. **27**, 141 (1982).
25. SIMIONESCU, C.I., B.C. SIMIONESCU and S. IOAN: in preparation.
26. \_\_\_\_\_: J. Macromol. Sci. Chem., in press.
27. \_\_\_\_\_: Macromol. Chem., **184**, 829 (1983).
28. \_\_\_\_\_: Macromol. Chem., Rapid Commun., **4**, 549 (1983).
29. SIMIONESCU, C.I., B.C. SIMIONESCU and S. IOAN: J. Polym. Sci., Letters Ed., in press.
30. SIMIONESCU, B.C., S. IOAN and C.I. SIMIONESCU: Polym. Bull., **6**, 87 (1981).
31. SIMIONESCU, B.C., M. POPA, S. IOAN and C.I. SIMIONESCU: Polym. Bull., **6**, 415 (1982).
32. SIMIONESCU, C.I., S. PETROVAN and B.C. SIMIONESCU: Eur. Polym. J., **19**, 1005 (1983).

# INVESTIGACIÓN DEL PETRÓLEO Y SUS DERIVADOS POR LOS MÉTODOS DE RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA Y RESONANCIA DOBLE NUCLEAR ELECTRÓNICA

Y. V. Bogachov, B. L. Alekseev, A. A. Fernández  
Instituto Electrotécnico. Leningrado  
Universidad de Oriente Facultad de Física-Matemática

## Introducción

Debido a la intensidad con que se extrae actualmente el petróleo y su procesamiento, tiene un marcado sentido estudiar las condiciones de surgimiento, formación y migración del petróleo así como su composición y propiedades, y otras características. Una respuesta correcta a estas interrogantes solamente se puede resolver con un estudio pormenorizado del petróleo y sus derivados a nivel atómico y molecular. Estas investigaciones se pueden realizar utilizando los métodos de resonancia paramagnética electrónica (RPE) y resonancia doble nuclear-electrónica (ENDOR).

Los trabajos investigativos sobre la aplicación de la RPE al petróleo y sus derivados comenzaron hace mucho y están relacionadas fundamentalmente con el estudio de los complejos naturales del van-

adio (IV) /1,3/ y los radicales libres /16, 17/.

El vanadio que encontramos en el petróleo forma parte de estructuras orgánicas muy complejas porfirínicas, las cuales representan "biomarcadores" del petróleo. En algunos tipos de petróleo, el vanadio se encuentra en concentraciones industriales (cerca de 200 g por cada tonelada de petróleo). Al mismo tiempo, el vanadio provoca efectos indeseados en el procesamiento del petróleo, produciendo una disminución en la actividad de los catalizadores y corrosión en las instalaciones industriales. Es por ello que la naturaleza de las uniones del vanadio, la estructura electrónica y sus enlaces con el petróleo, son objeto de estudio en la actualidad y en nuestro caso por los métodos de la RPE y la ENDOR.

## Materiales y Métodos

Valiéndose de los métodos de la RPE y la ENDOR, se investiga-

Presentado el 31-5-85

© Universidad de Oriente

Revista Cubana de Química. Vol. I, No. 3, 1985



ron cerca de 30 muestras de petróleo y sus derivados de diversos yacimientos de la URSS, que se diferenciaban substancialmente por sus propiedades físico-químicas y la composición de hidrocarburos.

Las mediciones de la RPE se realizaron con el espectrómetro ER-9 de la firma Varian (EE.UU.) y con el espectrómetro creado en el Instituto Electrotécnico de Leningrado. Los experimentos de la investigación de la ENDOR se realizaron con el espectrómetro ER-220D de la firma "Bruker" (RFA).

## Resultados y Discusión

Normalmente los espectros de la RPE observados en el petróleo, estén formados por 16 líneas de estructuras hiperfinas relacionadas con el átomo de vanadio (IV) en los complejos vanadiloporfirínicos del petróleo y una línea única que nos da los radicales libres. La anisotropía de las estructuras hiperfinas de los complejos de vanadio  $VO^{2+}$  en el petróleo se describe por el spin hamiltoniano el cual posee los tensores  $g$  y  $A$  de simetría axial.

La comparación de los parámetros del spin hamiltoniano obtenidos en los espectros de RPE de los complejos modelos vanadiloporfirínicos en diferentes matrices /3/ y complejos de vanadio (IV) en el petróleo /1,2/ muestra una gran dispersión de los valores de parámetros de tensores  $g$  y  $A$  de simetría axial, la cual por lo

visto está determinada por los errores obtenidos en los experimentos y los distintos enfoques que tienen los autores en la interpretación y la localización de los puntos característicos de los espectros de la simetría axial de dichos complejos, despreciando el efecto de segundo orden en el cálculo de los parámetros de tensores  $g$  y  $A$ .

El análisis de los espectros de simetría axial de la RPE de los complejos de vanadio (IV) en el petróleo realizado por nosotros, reportó que la separación entre las líneas de estructuras hiperfinas de orientación perpendicular y paralela varían desigualmente cuando hacemos más débil el campo. Por esto en el cálculo de los parámetros spin hamiltonianos es necesario tener en cuenta los efectos de segundo orden y la interacción cuadrupolar eléctrica nuclear. Considerando estos efectos, se obtiene una mayor congruencia de los valores de los tensores  $g$  y  $A$  ( $g_{\parallel}=1,962\%1,966$ ;  $g_{\perp}=1,983\%1,986$ ;  $A_{\parallel}=(172,5\%174,0)\cdot10^{-4}$  T;  $A_{\perp}=(56\%59)\cdot10^{-4}$  T), a la temperatura de 77°K para los petróleos que se diferencian sustancialmente por sus propiedades físico-químicas y por la composición de grupos hidrocarbúricos. Comparando estos resultados con otras investigaciones /1/ se comprueba la presencia de vanadio (IV) en los complejos porfirínicos del petróleo.

Los espectros de la RPE de los

complejos vanadiloporfirínicos del petróleo contienen una línea espectral de mayor intensidad para  $m_I = \frac{1}{2}$  ( $m_I$  es el número magnético del átomo  $^{51}\text{V}$ ). La intensidad "anormal" de esta línea está dada por el efecto de la superposición de los componentes ( $m_I = \frac{1}{2}$ ) paralelos y perpendiculares del espectro de simetría axial y la línea adicional de absorción /4/.

El estudio de la saturación de las líneas de estructura hiperfina de los complejos vanadiloporfirínicos presentes en el petróleo, por medio de las frecuencias superaltas a la temperatura de 77°K demostró que dichas líneas se ensanchan no homogéneamente estando determinado esto fundamentalmente por las interacciones hiperfinas adicionales del electrón no apareado del átomo de vanadio con los núcleos contiguos de los ligandos.

En los complejos vanadiloporfirínicos los núcleos más próximos al del vanadio son los núcleos de 4 átomos de nitrógeno  $^{14}\text{N}$  del anillo porfirínico. Una corroboración de que en el ancho de las líneas de las estructuras hiperfinas (EHF) tiene aporte la interacción adicional o superhiperfina entre el electrón del vanadio (IV) y los núcleos del nitrógeno  $^{14}\text{N}$  ( $I=1$ ) es una estructura superhiperfina (ESHF), observada a la temperatura de 77°K en los espectros de la RPE de los complejos vanadiloporfirínicos de asfaltos naturales, obtenidos del petróleo a base de la componente de

la EHF del vanadio  $m_I = \frac{1}{2}$ . La ESHF en cuestión se caracterizó por nueve líneas con una relación de intensidades de 1:4:10:16:19:16:10:4:1 y una constante isotrópica de la ESHF de  $a_N = 3,0 \cdot 10^{-4}\text{T}$ .

El estudio de la influencia de la temperatura en el espectro de RPE en los complejos vanadiloporfirínicos en el petróleo, mostró que al calentarse hasta 500°K los espectros de diferentes tipos de petróleo conservaron la simetría axial y tuvieron la misma forma que a 77°K. Bajo estas condiciones, los valores de los parámetros del tensor  $g$ , se mantuvieron prácticamente sin cambios, detectándose una pequeña decreción en las constantes de las estructuras hiperfinas  $A_{\parallel}$  y  $A_{\perp}$  y un aumento de  $A_1$ , y además una ampliación adicional en las líneas de las estructuras hiperfinas, lo cual se debe a las interacciones del spin rotacional.

Una mayor variación en los parámetros del tensor  $A$  y el ancho de la línea de las componentes del espectro de las estructuras hiperfinas se obtuvieron para el complejo sintetizado etiovanadiloporfirínico-I, suministrado a una matriz de petróleo, libre de vanadio (IV).

El estudio de la influencia de la temperatura y diferentes disolventes sobre los espectros de RPE del vanadio (IV) en los asfaltos /5/ mostraron la presencia de dos tipos de enlaces del vanadio (IV): el primero "ligado" con una



capa aromática de asfalteno y del cual se obtiene un espectro anisotrópico de RPE compuesto de 16 líneas y el otro "libre" con 8 líneas. Al aumentar la temperatura o al disolver el asfalteno en diferentes disolventes, el tipo de vanadio que se encuentra "ligado" poco a poco se transforma en "libre". La introducción de asfalteno, libre de vanadio (IV) en las disoluciones de vanadylotfalcianina produjo todo lo contrario, como la conversión del espectro isotrópico de RPE del vanadio (IV) en anisotrópico.

Nuestros resultados y los de Tynan y Yen /5/ presuponen una relación entre los compuestos vanadiloporfirínicos o los compuestos similares a la porfirina del vanadio (IV), que contienen  $\pi$ -electrones, y las capas aromáticas de asfaltenos que contienen

$\pi$ -sistemas altamente conjugados y deslocalizados. Un aporte spin rotacional más significativo en el ancho de la línea de las componentes de las estructuras hiperfinas para el complejo modelo de etiovanadiloporfirina respecto a los compuestos vanadiloporfirínicos en el petróleo está determinado por lo visto, no por la diferencia de viscosidad del petróleo sino por la diferencia de las dimensiones efectivas del modelo y los complejos naturales del vanadiloporfirínico.

El estudio de la estructura electrónica de los complejos vanadiloporfirínicos del petróleo res-

pecto a los parámetros del espectro del RPE y la comparación con los resultados obtenidos para los complejos modelos de etiovanadiloporfirina /1/ y tetrafenilvanadiloporfirina /6/ resfirma una mayor deslocalización del electrón no apareado para los complejos vanadiloporfirínicos presentes en el petróleo, es decir, el sistema arílico encerrado en el vanadiloporfirínico del petróleo es varias veces mayor que en el etiovanadiloporfirina-I y el tetrafenilvanadiloporfirina y el electrón no apareado se deslocaliza interactuando con un número mayor de  $\pi$ -electrones.

La interacción del electrón no apareado del átomo de vanadio con los núcleos contiguos del anillo porfirínico o la deslocalización del electrón no apareado del sistema arílico molecular confirma también los resultados de las investigaciones de la resonancia doble nuclear-electrónica (ENDOR) del asfalteno y el petróleo a la temperatura de 108°K /7/. El espectro de la ENDOR se observa muy bien y está compuesto por tres grupos de líneas. Las líneas en el intervalo de frecuencia de 2/6 MHz son productos de la interacción del electrón no apareado del vanadio (IV) con el momento magnético de los 4 núcleos de nitrógeno  $^{14}\text{N}$  del anillo porfirínico. El análisis de los espectros de ENDOR de los átomos de nitrógeno  $^{14}\text{N}$  bajo la existencia de un campo magnético externo  $\vec{B}$  paralelo al

plano del anillo porfirínico se complica debido a los diferentes aportes de las interacciones anisotrópicas dipolo-dipolo, como consecuencia de la no equivalencia de los 4 núcleos de nitrógeno respecto a  $\vec{B}$ . Cuando la orientación del campo magnético externo  $\vec{B}$  es perpendicular al plano del anillo porfirínico, el espectro de la ENDOR está compuesto por 4 líneas ( $\nu_1=5,64$  MHz;  $\nu_2=4,74$  MHz;  $\nu_3=3,54$  MHz;  $\nu_4=2,64$  MHz) lo que avizora la equivalencia de los 4 átomos de los núcleos de nitrógeno respecto al campo magnético externo y sus aportes iguales en el espectro de la ENDOR. El análisis del spin hamiltoniano y las frecuencias observadas en las líneas de la ENDOR, permitieron determinar los parámetros de las interacciones hiperfinas y cuadrupolares del nitrógeno, donde  $A_{zz}^N = 8,27$  MHz y  $Q_{zz}^N = 0,45$  MHz. La cercanía del valor  $A_{zz}^N = 8,27$  MHz ( $2,95 \cdot 10^{-4}$  T) y el de la constante isotrópica de la ESHF  $a_N = 3,0 \cdot 10^{-4}$  T, detectando en el espectro de la RPE del vanadiloporfirina en el asfalto atestiguan sobre que los aportes fundamentales en las interacciones superhiperfinas de los átomos de nitrógeno  $^{14}\text{N}$  y del electrón no apareado del vanadio (IV) nos dan la interacción de contacto isotrópico de Fermi, que es proporcional a la densidad de los spins de los electrones no apareados en el orbital S del nitrógeno. El valor de  $Q_{zz}^N = 0,45$  MHz se halla en concordancia con el valor de

la constante de interacción cuadrupolar  $e^2Qq = 1,81$  MHz obtenida en las investigaciones de la resonancia cuadrupolar nuclear de la ftalocianina del magnesio /8/.

Las líneas de ENDOR que se encuentran colocadas cerca de la frecuencia del protón libre  $\nu_H^1$  están compuestas por tres pares de líneas anisotrópicas en el caso de que el campo magnético externo se encuentre paralelo al plano porfirínico y por un par de líneas isotrópicas con una constante de estructura superfina  $A_{zz}^H = 0,55$  MHz cuando  $\vec{B}$  es perpendicular al plano del anillo porfirínico. La comparación de las constantes obtenidas de las estructuras superfinae protónicas con los resultados de las investigaciones de la ENDOR en los compuestos afines: de Ag- y Cu- del tetrafenilporfirina /9/, de la mioglobina y hemoglobina /10/, de la bacterioclorofila /11/, permitieron suponer que las líneas de ENDOR están condicionadas por las interacciones del electrón no apareado del V (IV) con los momentos magnéticos de los protones

$\alpha$ ,  $\beta$ , ó metínicos del anillo porfirínico. Sólo tres pares de líneas anisotrópicas que se observaron en los espectros ENDOR, respecto a  $\nu_H^1$ , cuando el campo magnético es paralelo al plano de la porfirina, del asfalto y del petróleo estudiados, atestiguan que los tipos fundamentales de los compuestos vanadiloporfirínicos en estos asfaltos y petróleo por lo visto están representados por di-



oxifiloporfirinas (DFEP).

El tercer grupo de líneas de ENDOR se encuentra en el intervalo de 100 Hz a 1 MHz. Se supone que la estructura complicada de líneas de ENDOR aquí observadas se debe a las transiciones de resonancia de los núcleos de nitrógeno  $^{14}\text{N}$  en las frecuencias combinadas. La separación adicional de estas líneas está condicionada por lo visto por efectos de segundo orden.

Nuestros resultados de las investigaciones de la RPE y ENDOR en el petróleo y sus derivados han demostrado que estos métodos como análisis cualitativos pueden ser utilizados para obtener las siguientes informaciones sobre los compuestos de vanadio en estas sustancias, éstos son: identificar los complejos de vanadio (IV); reconocer los compuestos porfirínicos y no porfirínicos de vanadio (IV); establecer la estructura y el grado de simetría de los complejos vanadiloporfirínicos del petróleo; determinar las relaciones de los complejos vanadiloporfirínicos con la matriz de petróleo y la posibilidad de extraer el vanadio del petróleo y sus derivados.

La determinación de las posibilidades del método de la RPE en el petróleo y sus derivados como método de análisis cuantitativo está fuertemente ligado con las perspectivas de su utilización:

a) En la prospección geológica sobre la base de las dependen-

cias de correlación entre el contenido de vanadio (IV) o vanadiloporfirinas y las características geoquímicas del petróleo /12/.

b) En el proceso industrial de refinación y el tratamiento del petróleo para controlar el contenido de vanadio en el petróleo y sus derivados.

Por ejemplo, las firmas de "Gulf" y "Varian" (EE.UU.) en 1962 crearon e introdujeron al proceso tecnológico del tratamiento de petróleo un analizador de RPE de corriente para registrar la presencia del vanadio en el petróleo /13/.

Por eso, analógicamente con lo expuesto en /14-16/, hemos enfocado también los problemas metodológicos para determinar la cantidad del vanadio (IV) en el petróleo y sus derivados. La cantidad de vanadio (IV) se determinó midiendo la intensidad de la línea más intensa ( $m_1 = 1/2$ ) del espectro de simetría axial de la RPE del petróleo (o el derivado) y comparándola con el gráfico de graduación de la variación de la línea análoga en el espectro de la RPE del complejo estándar de la etiovanadiloporfirina - I disuelto en el petróleo libre de vestigios del vanadio (IV), respecto a la cantidad del vanadio (IV) determinada por el análisis químico. Se descubrió que la precisión del análisis del contenido del vanadio (IV) depende de la viscosidad del petróleo o el

derivado. Para eliminar el efecto de la viscosidad, al medir se congelaban las muestras estándares y las que se investigaban. Los resultados de la determinación de la cantidad del vanadio (IV) en el petróleo y sus derivados por la RPE coinciden con los obtenidos por el análisis químico.

Investigando las relaciones entre el contenido de vanadio (IV) y las características geoquímicas del petróleo se detectó una dependencia proporcional entre la cantidad de vanadio (IV) y el contenido de los asfaltenos en el petróleo. Es decir, los compuestos vanadiloporfirínicos existen básicamente en los asfaltenos del petróleo.

Detectamos también cierta relación entre el contenido de los asfaltenos y la cantidad de los radicales libres en el petróleo, lo que avizora también que los radicales libres se concentran fundamentalmente en los asfaltenos del petróleo.

No obstante la utilización de estas correlaciones en la práctica se hace difícil por la fuerte influencia del oxígeno disuelto en el petróleo en el tiempo de relajación de los radicales libres /16/.

Yen y otros /17/ obtuvieron correlaciones entre el tiempo de relajación spin-matriz de los radicales libres  $T_1$  y el grado de aromatización del petróleo, entre el tiempo de relajación spin-spin de los radicales libres  $T_2$

y el contenido de vanadio. Pero estos resultados despertaron sospechas, puesto que los autores no tuvieron en cuenta el carácter no homogéneo del ensanchamiento de las líneas de RPE de los radicales libres. La medición del tiempo de relajación  $T_1$  y  $T_2$  de los radicales libres del petróleo con diferentes características geoquímicas según la metodología propuesta por nosotros para el ensanchamiento no homogéneo de las líneas de RPE /18/ reportó que no existe ninguna correlación entre los tiempos de relajaciones y las características geoquímicas del petróleo obteniéndose en este caso valores diferentes entre  $T_1$  para los radicales libres en diferentes tipos de petróleo, lo cual está condicionado por lo visto por el distinto grado de oxidación del petróleo, lo que se confirma por la observación del acortamiento de  $T_1$  de los radicales libres del mismo petróleo cuando éste está expuesto largo tiempo a las condiciones ambientales.

La existencia de diferentes características de saturación de las señales de la RPE de los radicales libres en diversos tipos de petróleo y además la propia influencia del grado de oxidación de éstos sobre el tiempo de relajación spin-matriz  $T_1$  de los radicales libres, cuestiona la veracidad de las dependencias de correlación, obtenidas por Yen y otros /17/ entre el contenido de radicales libres y la composición

de hidrocarburos, la aromaticidad, la intensidad del color de los petróleos y además cuestiona la corrección de correlación obtenida por Unger y Yerullin /19/ entre la relación de intensidad de la señal de la RPE de los radicales libres y la intensidad de la señal de la RPE del vanadio (IV) en petróleos como función de la edad de los mismos. Por estas causas estos resultados /17,19/ exigen una comprobación rigurosa.

Una de las vías para solucionar este problema sería, por lo visto, el esclarecimiento de la naturaleza de los radicales libres en el petróleo. A nuestro juicio las más perspectivas en esta dirección serían las investigaciones de la ENDOR en los radicales libres y los estudios de los parámetros de los espectros de la RPE en los radicales libres por el análisis factorial /20/.

## Conclusiones

Las investigaciones que hemos realizado sobre la RPE del petróleo y sus derivados han hecho posible establecer que al analizar los parámetros del spin hamiltoniano de los espectros RPE de simetría axial del vanadio (IV) es necesario considerar el efecto de segundo orden y la interacción cuadrupolar eléctrica nuclear.

Los parámetros obtenidos de los tensores G y A, la observación en el espectro de la RPE en el vanadio (IV) de una estructura superhiperfina de los núcleos

del nitrógeno  $^{14}\text{N}$  y el estudio de los efectos de temperaturas, corroboraron la presencia del vanadio en los compuestos vanadiloporfirínicos del petróleo. Las investigaciones de la ENDOR en asfalto y petróleos realizadas por vez primera han permitido suponer que el tipo fundamental de los compuestos vanadiloporfirínicos en los asfaltos y petróleos investigados, son las dioxifilooeritroporfirinas (DFEP). El estudio de problemas metodológicos para determinar la cantidad de vanadio (IV) en el petróleo y sus derivados dio una evaluación positiva de las posibilidades del método de la RPE como método de análisis cuantitativo. Se detectó la relación entre la cantidad de vanadio (IV), así como la de los radicales libres y el contenido de los asfaltos en muestras de petróleo investigadas, lo que atestigua que los compuestos vanadiloporfirínicos y los radicales libres se concentran en los asfaltos del petróleo. Las mediciones del tiempo de relajación spin-matriz  $T_1$  y spin-spin  $T_2$  según las características de la saturación de las líneas de la RPE de los radicales libres ensanchadas no homogéneamente, reportaron que no existe ninguna correlación entre el tiempo de relajación y las características geoquímicas del petróleo. Las considerables diferencias de  $T_1$  obtenidas para diferentes petróleos están condicionadas, por lo visto, por un



distinto grado de oxidación de los  
petróleos investigados.

## Bibliografía

1. YEN, T.F.: "The Role of Trace Metals in Petroleum". Ann Arbor, Michigan: Ann Arbor Science Publishers, 1975, 216 p.
2. SAVKEVICH, S.S., Yu.V. BOGACHOV, L.P. DERGACHEVA, V.Z. DRAPKIN: Metody izuch. neftei, prirod. gasov, organ. veshchestva porod y vod. pp. 146-153, Leningrad, 1980.
3. YEN, T.F. L.J. BOUCHER, J.P. DICKIE E.C. TYNAN, G.B. VAUGHAN: J. Inst. Petroleum, V. 55, No. 542, pp. 87-99, 1969.
4. ALEKSEEV, B.F., Yu.V. BOGACHOV: Izv. Vuzov, Fizika, pp. 117-119, No. 11, 1983.
5. TYNAN, E.D., T.F. YEN: Fuel, pp. 191-196, V. 48, 1969.
6. KIVELSON, D., S.K. LEE: J. Chem. Phys. p. 1896, V. 41, No. 7, 1964.
7. ALEKSEEV, B.F., V. Yu. BOGACHOV, K.F. SHTELMAN: Sovrem. Metody YMR y EPR v himii tverdogo tela. pp. 135-137, Chernogolovka, 1982.
8. LUMPKIN, O.J.: J. Chem. Phys. 1975 V. 62, No. 8.
9. BROWN, T.G., J.L. PETERSEN, G.P. LOSOS, J.R. ANDERSON, B.M. HOFFMAN: Inorganic Chem., p. 1563, V. 16, No. 6, 1977.
10. FEHER, G., A.J. HOFF, R. ISAACSON, L.C. ASGERSON: Ann N.Y. Academy Sci. p. 239, V. 244, 1975.
11. HOFF, A.J.: Phys. Reports, V. 54, No. 2, 1979.
12. ABIZGILDIN Yu. M., Yu.I. MIHAYLUK, K.S. YARULLIN, A.A. RATOVSKAIA: Porfiriny y metallporfirinovye komplekty neftei. Moskva, Nauka, 1977.
13. "ESR Tackles Process Stream Analysis". Chem. Eng. News, pp. 48-50, V. 40, No. 40, 1962.
14. NIKISHENKO, S.B., A.A. SLINKIN, Yu.K. VAIL, M.V. LOBANOV, Z.T. YUNUSOV, N.D. CIMBULOVA: Gurn. Analit. Khimii, pp. 1210-1212, V. 31, No. 6, 1976.
15. ROBERTS, E.M., R.L. RUTLEDGE, A.P. WEHNER: Analyt. Chem., p. 1879, V. 33, No. 13, 1961.
16. SARACENO, A.J., D.T. PANALE, N.D. COGGESHALL: Analyt. Chem., p. 501, V. 33, No. 4, 1961.
17. YEN, T.F., J.G. ERDMAN, A.J. SARACENO: Analyt. Chem., p. 695, V. 34, No. 6, 1962.
18. ALEKSEEV, B.F., Yu.V. BOGACHOV, V.F. OVCHAROV, S.G. FEDIN: Sovrem. Metody YMR y EPR v himii tverdogo tela. Chernogolovka, pp. 107-109, 1982.
19. UNGER, F.G., K.S. YARULLIN: Geoquimia, 1978, No. 9.
20. ELOFSON, R.M., K.F. SHULZ: Biran Hitchon - Geochim. et Cosmochim. Acta, pp. 567-580, V. 41, No. 5, 1977.



---

RENOVACION DEL EJECUTIVO DE LA FILIAL DE SANTIAGO DE CUBA DE LA SOCIEDAD CUBANA DE QUIMICA.

En el mes de junio se llevó a cabo en la Universidad de Oriente la asamblea de renovación de la Filial Santiago de Cuba de la Sociedad Cubana de Química.

El ejecutivo de la Filial quedó integrado de la forma siguiente:

- C.Dr. María Luisa Estévez Mártir, Presidente  
Ing. Ester Verdaguer Soto, Vicepresidente Primero  
Lic. Oscar Au Alvarez, Secretario Ejecutivo  
Lic. Santiago Landázury Yáñez, Vicepresidente para los asuntos de la Química  
C.Dr. Meinardo Boizán Jústiz, Vicepresidente para los asuntos de la Ingeniería Química  
Lic. Onelia Danger Oliveras, Vicepresidente para los asuntos de la Bioquímica  
C.Dr. Oscar Reyes Yola, Vicepresidente para los asuntos de la Protección del Medio Ambiente  
C.Dr. Librada García Leyva, Vicepresidente para los asuntos de la Enseñanza de la Química  
C.Dr. Rosa Catalina Bermúdez Savón, Vicepresidente a cargo de las Relaciones Internacionales  
Lic. Ana María Cónsul Odio, Vicepresidente a cargo de las Relaciones Públicas  
Lic. Elena Oliván de la Peña, Tesorero  
Lic. Jorge Acevedo Martínez, Miembro  
Lic. Marieta Gómez Serrano, Miembro  
C.Dr. José Antonio Fernández, Miembro  
Lic. Luis Javier Fiffe Muguercia, Miembro

# A FORTRAN PROGRAMM TO ANALYSE THE KELEN-TUDOS COPOLYMERIZATION EQUATION

J. Rieumont, L. M. Armas

Faculty of Chemistry, University of Havana

## Introduction

The methods currently applied for the determination of copolymerization reactivity ratios are not entirely satisfactory. Tidwell and Mortimer /1/ have pointed out the defects of the different methods and suggest their replacement by computerized procedure, based on non-linear least squares.

Nevertheless, a simple graphically evaluable linear method was suggested by Kelen and Tudos /2/. The main advantage of the proposed equation

$$\eta = (r_1 + r_2/a)\xi - r_2/a \quad (1)$$

is that is very well adaptable for visual determination of the applicability of the copolymer composition equation.

This equation has been extensively used for the reexamination of the reactivity ratios and the adequacy of the two-parameter model of binary copolymerization in cationic systems /3, 4/.

The present paper deals with an attempt to calculate reactivity

ratios by using a computerized form of the Kelen-Tudos equation, by means of linear least squares. Furthermore the program permits to investigate about the appropriate choice of the adjustable parameter "a" of the equation 1 and the dependence of  $r_1$  and  $r_2$  of the parameter.

## Experimental

The computer program was written in Fortran IV language and was run in a minicomputer CID-300-10. The sequence of steps were as follows.

From the values of X and Y:

$$X = \frac{M_1}{M_2} \quad \text{and} \quad Y = \frac{dM_1}{dM_2}$$

G and F are calculated

$$G = X(Y-1) \quad \text{and} \quad F = \frac{X^2}{Y}$$

and then  $\eta$  : and  $\xi$  :

$$\eta = \frac{G}{a + F} \quad \xi = \frac{F}{a + F}$$

Presentado el 29-5-85

© Universidad de Oriente

Revista Cubana de Química, Vol. I, No. 3, 1985

23



For a fixed value of "a" calculated  $\eta$ ,  $\xi$ , and by using 1 the correlation coefficient,  $r_1$  and  $r_2$  by linear least squares method. In a cycle fashion are calculated these parameters for "a" values ranging between 0.05 and 4.0 (each step 0.05).

Copolymerization data were taken from literature as will be indicated.

## Results and Discussion

Results can be summarized as follows:

1.  $r_1$  and  $r_2$  are found to be dependent of "a" value in equation 1. Their dependence does not follow a pattern. It can be through a minimum, a maximum or monotonically decrease or increase (table 1).
2. Correlation coefficient generally increases and becomes asymptotic when "a" increases. It is due undoubtedly to a narrower interval of the  $\xi$  variable.
3. Selection of "a" as  $(F_{\min} F_{\max})^{1/2}$  the geometric mean of the lowest and highest F values certainly spread the experimental data symmetrically along the interval (0,1) of  $\xi$ , as was pointed out by Kelen and Tudos /2/, but it is not the unique value possible to be used.
4. Limits of variation of  $r_1$  and  $r_2$  (difference between minimum and maximum values) may have

TABLE 1  
COPOLYMERIZATION REACTIVITY RATIOS  
DEPENDENCE OF ADJUSTABLE PARAMETER

Number	System	$r_1$	$r_2$	Corr. coeff.
Styrene-pCl-Styrene (6,7)				
1	Ti Cl <sub>4</sub> -CCl <sub>4</sub> -NO <sub>2</sub> B	I	I	Min
2	Ti Cl <sub>4</sub> -NO <sub>2</sub> B	Min	Min	I
3	Sn Cl <sub>4</sub> -NO <sub>2</sub> B	D	D	I
4	Sn Cl <sub>4</sub> -CCl <sub>4</sub> (-20°)	D	D	I
5	Sn Cl <sub>4</sub> -CCl <sub>4</sub> (0°)	D	D	Min
6	Fe Cl <sub>3</sub> -CCl <sub>4</sub> -NO <sub>2</sub> B	Max	Max	Min
7	Al Br <sub>3</sub> -CCl <sub>4</sub>	D	D	I
8	Al Br <sub>3</sub> -NO <sub>2</sub> B	Min	Min	I
9	Al Br <sub>3</sub> -CCl <sub>4</sub> -NO <sub>2</sub> B	Max	Max	I
10	-Met-Styrene-p-Cl-Styrene (7) SnCl <sub>4</sub> -CCl <sub>4</sub>	D	Min	I
11	Styrene-Indene (8) TiCl <sub>4</sub> -CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	I	I	D
12	Styrene-Styrene deut. (9) AIBN-60°	D	D	Min

Note: B= benzene I = increase  
D= decrease Min= minimum  
Max= maximum

TABLE 2  
RANGE OF VARIATION OF REACTIVITY RATIOS

System	$r_1$	$r_2$
1	2.379-2.717	0.418-0.515
2	1.996-1.978	0.476-0.468
3	2.205-2.096	0.469-0.428
4	2.703-2.013	0.503-0.153
5	2.407-2.152	0.303-0.229
6	1.863-1.823	0.376-0.356
7	1.536-1.508	0.414-0.400
8	2.443-2.340	0.504-0.468
9	1.910-1.883	0.338-0.349
10	10.499-7.525	0.196-0.0049
11	0.592-0.641	4.462-4.568
12	1.199-0.993	1.240-1.123

significance in some cases, as shown in table 2.

5. From table 2 it is possible to find a mean arithmetic value (between extreme values) for reactivity ratios and a limit of error which in fact is independent of parameter "a" (table 3).

TABLE 3

MEAN VALUES AND INTERVALS OF CONFIDENCE OF REACTIVITY RATIOS

System	$r_1$	$r_2$
1	2.548 ± 0.169	0.466 ± 0.048
2	1.987 ± 0.009	0.472 ± 0.004
3	2.150 ± 0.054	0.448 ± 0.020
4	2.358 ± 0.345	0.328 ± 0.175
5	2.279 ± 0.127	0.266 ± 0.037
6	1.843 ± 0.020	0.366 ± 0.010
7	1.522 ± 0.014	0.407 ± 0.007
8	2.391 ± 0.051	0.486 ± 0.018
9	1.896 ± 0.013	0.343 ± 0.005
10	9.012 ± 1.487	0.100 ± 0.095
11	0.616 ± 0.024	4.515 ± 0.053
12	1.096 ± 0.103	1.181 ± 0.058

It is a different way of operating than reported /5/ and is compared in table 4 with other methods calculated in /5/. No considerable deviations were found in the reactivity ratios although intervals are extremely narrow.

This method is not so rigorous because the variation of reactivity ratios with "a" is not random but arbitrary. Hence, statistical concepts can not formally be applied to a set of values of  $r_1$  and  $r_2$  that are generated by "a". Nevertheless the results obtained are middle values as shown in table 4.

TABLE 4

COMPARISON BETWEEN SEVERAL METHODS. SYSTEM STYRENE-INDENE. FROM ANTON AND MARECHAL /8/

Method	$r_1$	$r_2$
Non-linear	0.633±0.161	4.461±0.903
Kelen-Tudos	0.650±0.231	4.610±0.584
Present paper	0.616±0.024	4.515±0.053

## Conclusions

The fortran program designed has been useful to record the dependence of reactivity ratios with the adjustable parameter of the Kelen-Tudos equation. The procedure to calculate reactivity ratios and limit of error, even not statistically supported give acceptable values with no considerable deviations.

## Bibliography

1. TIDWELL, P.W., G.A. MORTIMER: J. Polymer Sci. 1965, A, 3, 369-387.
2. KELEN, T., F. TUDOS: React. Kinet. Catal. Lett. 1974, 1(4), 487-492.
3. KENNEDY, J.P., T. KELEN, F. TUDOS: J. Polymer Sci. 1975, 13, 2277-2289.
4. KELEN, T., F. TUDOS, B. TURCSANYI, J.P. KENNEDY: J. Polymer Sci. 1977, 15, 3047-3074.
5. KELEN, T., F. TUDOS, B. TURCSANYI: Polymer Bull. 1980, 2, 71-76.
6. OVERBERGER, C.G., R.J. EHRLING, D. TANNER: J. Am. Chem. Soc. 1954, 76, 772-779.
7. OVERBERGER, C.G., L.H. ARON, J.J. TAYLOR: J. Am. Chem. Soc. 1951, 73, 5541-5548.
8. ANTON, A., E. MARECHAL: Bull. Soc. Chim. Fr. 1971, 3753-3758.
9. WITTNER, P., et al.: Makromol. Chem. 1981, 182, 2505-2516.



### III CONGRESO DE LA SOCIEDAD CUBANA DE QUIMICA

Después de la celebración con buen éxito del II Congreso de la Sociedad Cubana de Química en la Universidad de Oriente en Santiago de Cuba en el mes de enero de 1985, se anuncia que el próximo Congreso se realizará en el año 1987 en el Instituto Superior Politécnico "José Antonio Echeverría".

Los seminarios científicos programados por grupos especializados serán efectuados como se señala a continuación:

	1985	1986
1) Contaminación Marina	Abril-Sept.	Feb-Mayo
2) Corrosión	Abril-Octubre	Enero-Junio
3) Química de la Higiene	Mayo-Nov.	Marzo-Julio
4) Contaminación Ambiental	Julio-Dic.	Abril-Sept.
5) Celulosa y Pulpa	Abril-Sept.	Feb-Mayo
6) Polisacáridos	Mayo-Oct.	Marzo-Junio

Para cualquier información diríjase al Ing. Reinaldo López, Teléf. 21-95-61, extensión 336, CENIC.

En el presente período se trabajará en la creación de nuevos grupos especializados en las temáticas siguientes:

- Métodos Electrométricos
- Cinética Química
- Síntesis Orgánica
- Productos Naturales

Para nuestras filiales se ofrecen conferencistas a solicitud de las mismas, los temas que se brindan son los siguientes:

- Polisacáridos
- Diseño Estadístico
- Computación en Química
- Medio Ambiente
- Enseñanza de la Química
- U otras previa solicitud



# SINTESIS DEL TRIS (MORFOLINDITIOCARBAMATO) HIERRO (III) DISEÑO EXPERIMENTAL

M. Huertemendía M.

Facultad de Química Universidad de La Habana

## Introducción

La reacción de síntesis de los ditiocarbamatos N,N disustituidos de hierro (III), debe ser cuantitativa dada la gran insolubilidad de esos complejos en agua. Esto es, los rendimientos de dicha síntesis deben ser considerablemente altos. Sin embargo, los rendimientos obtenidos en la síntesis de distintos ditiocarbamatos de hierro (III), según las técnicas planteadas en la literatura, han sido bajos.

Ascenzo y Wendlandt /1/ plantean la síntesis del tris (dietilditiocarbamato) hierro (III) por la adición del volumen necesario de disolución de cloruro de hierro (III) 0,1 M a una solución de dietilditiocarbamato de sodio 0,1 M, para obtener una relación ligando/metal de 4:1. El precipitado se filtra y se lava en caliente. Wajda *et al.* /2/ plantean la síntesis del tris (pirrolidilditiocarbamato) hierro (III), mezclando una disolución acuosa de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  con una disolución acuosa del ligando en relación metal/ligando 1:3; posteriormente el precipitado se filtra y se disuelve en cloroformo para su reprecipitación. En forma análoga, estos mismos autores plantean la síntesis del tris (morfolinmonotiocarbamato) hierro (III). Epstein y Straub /3/ sintetizaron alrededor de veinte ditiocarbamatos disustituidos de hierro (III) siguiendo, en la mayoría de los casos, el método de Cambi /4, 5, 6/: a un precipitado recién obtenido de hidróxido férrico en etanol absoluto se añade la amina secundaria y a continuación una cantidad equimolecular de bisulfuro de carbono (el hidróxido férrico en exceso). El compuesto se recristaliza por precipitación etanólica a partir de la solución benecénica. Otros autores /7/ plantean la síntesis de diferentes ditiocarbamatos incluyendo el tris (morfolinditiocarbamato) hierro (III) por el método estándar /6/.

Presentado el 29-5-85

© Universidad de Oriente

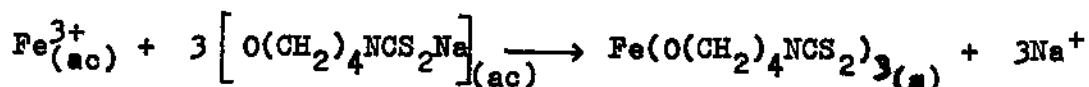
Vol. I, No. 3, 1985

Como se observa, hay diversidad de formas de obtener los ditiocarbamatos. El método de obtención depende en muchos casos de las características particulares del complejo /3/. En ningún caso se reportan los rendimientos obtenidos en las síntesis, antes de la cristalización ni con posterioridad a la misma.

En el presente trabajo se plantea la optimización del rendimiento en la síntesis del tris (morfolinditiocarbamato) hierro (III) sin recristalización.

## Materiales y Métodos

La reacción de la síntesis es:



Se empleó un plan fraccionario  $2^4 - 1$  para determinar la influencia en el rendimiento de las variables que a continuación se relacionan /8/:

$x_1$  : sal de hierro

$x_2$  : pH

$x_3$  : relación molar ligando/metál

$$x_4 = x_1 x_2 x_3$$

Como sales de hierro se escogieron el  $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  y el  $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ .

Las variables se codificaron según:

$$x_1 \begin{cases} -1 & \text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} \\ +1 & \text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O} \end{cases}$$

$$x_2 = \frac{\text{pH} - 7.8}{2}$$

$$x_3 = \frac{\text{Rel. lig./metal} - 3.5}{0.5}$$

$$x_4 = \frac{\text{Vol. H}_2\text{O} - 55}{15}$$

La matriz experimental con los niveles alto y bajo para las variables es la siguiente:

	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_4$
	-1(clor.)	-1(6,8)	-1(3:1)	-1(40)
	1(sulf.)	-1	-1	1(70)
	-1	1(8,8)	-1	1
D =	1	1	-1	-1
	-1	-1	1(4:1)	1
	1	-1	1	-1
	-1	1	1	-1
	1	1	1	1

Se adaptó un polinomio lineal en las variables  $x_1, x_2, x_3, x_4$ .  
Los coeficientes se calculan según /8/

$$(I) \quad B = \underline{X}'\underline{X}^{-1} \underline{X}'\underline{Y}$$

donde:

$\underline{X}$  matriz de las variables independientes

$\underline{X}'$  matriz transpuesta de  $\underline{X}$

$\underline{X}'\underline{X}$  matriz del momento

$|\underline{X}'\underline{X}|^{-1}$  matriz de precisión

$\underline{Y}$  vector de rendimientos

B vector de los coeficientes del polinomio

$$B = \begin{matrix} 1_0 \\ 1_1 \\ 1_2 \\ 1_3 \\ 1_4 \\ 1_{12} \\ 1_{13} \\ 1_{23} \end{matrix}$$

Por tratarse de un diseño ortogonal, la matriz de precisión es diagonal (1/8), por tanto se obtiene de (I) /8/ (II)  $1_i = 1/8X'Y$ , expresión con la cual se calculan los coeficientes.

Se realizaron las experiencias aleatoriamente mezclando los volúmenes necesarios de disoluciones 0,1 M de la sal correspondiente con un volumen fijo de disolución de morfolinditiocarbamato de sodio 0,1 M para obtener la relación ligando/metal deseada según el caso. A la disolución del ditiocarbamato se le ajustó el pH previamente al valor deseado por adición de HCl o de  $H_2SO_4$  según la experiencia empleando un pHmetro Phyllips. La adición de la sal sobre el ligando se efectuó mediante una bureta (precisión de 0,1 cm<sup>3</sup>) de forma continua y con agitación



manual. Los complejos obtenidos fueron filtrados al vacío empleando un crisol de porcelana de fondo perforado con disco de papel Whatman 42 y posteriormente lavados con agua a temperatura ambiente. Los productos fueron recristalizados en cloroformo y secados en estufa a temperatura de 70 - 80 °C y posteriormente en desecadora con vacío para proceder a su identificación. Los compuestos obtenidos fueron identificados por sus espectros Mössbauer a temperatura ambiente empleando un equipo de 256 canales y una fuente de rhodio.

Se obtuvieron los momentos magnéticos efectivos de los complejos sintetizados, por el método de Faraday empleando una magnetobalanza con precisión de 1 microgramo y un campo magnético de 13 000 Gs. Los valores del momento magnético y de los parámetros Mössbauer de una de las síntesis de mayor rendimiento, la no. 6, se muestran en la tabla 1.

TABLA 1

PARAMETROS MÖSSBAUER Y MOMENTO MAGNETICO EFECTIVO DEL TRIS (MORFOLIN-DITIOCARBAMATO) HIERRO (III)

Compuesto	Momento Magnético Efectivo $\mu_{\text{eff}}$ (MB)	Corrimiento Isomérico $\delta$ (mm.s <sup>-1</sup> )	Desdoblamiento cuadrupolar $\Delta E_q$ (mm.s <sup>-1</sup> )
Fe (morfidtc) <sub>3</sub>	5,13	0,66	0,37

El valor del corrimiento isomérico está corregido con respecto al nitroprusiato de sodio.

Se adaptó el polinomio:

$$\hat{y} = 1_0 + 1_1x_1 + 1_2x_2 + 1_3x_3 + 1_4x_4 + 1_{12}x_1x_2 + 1_{13}x_1x_3 + 1_{23}x_2x_3$$

Por tratarse de un diseño fraccionario las variables simples se confunden con las interacciones triples. Los coeficientes,  $1_i$ , en realidad estiman dos, tal como se muestra a continuación /8/:

$$1_0 = b_0 + b_{1234}$$

$$1_1 = b_1 + b_{234}$$

$$1_2 = b_2 + b_{134}$$

$$1_3 = b_3 + b_{124}$$

$$1_4 = b_4 + b_{123}$$

$$1_{12} = b_{12} + b_{34}$$

$$1_{13} = b_{13} + b_{24}$$

$$1_{23} = b_{23} + b_{14}$$

Los rendimientos experimentales obtenidos fueron los siguientes:

Y =	69,43
	74,74
	78,80
	71,04
	97,49
	97,25
	95,92
	95,22

Resolviendo según (II) se obtuvieron los siguientes valores para los coeficientes:

$$\begin{aligned}
 1_0 &= 84,99 \\
 1_1 &= -0,4237 \\
 1_2 &= 0,2587 \\
 1_3 &= 11,484 \\
 1_4 &= 1,576 \\
 1_{12} &= -1,691 \\
 1_{13} &= 0,1887 \\
 1_{23} &= -1,159
 \end{aligned}$$

Para determinar los coeficientes significativos se calculó la varianza del error puro,  $S^2_{pe}$ , para lo cual se hicieron réplicas en el centro del plan. Las condiciones de cada réplica y los rendimientos obtenidos se muestran en la tabla 2.

TABLA 2  
RESULTADOS DE LAS REPLICAS EN EL CENTRO DEL PLAN

Exp. No.	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_4$	y
1	$\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	7,8	3,5 : 1	55,0	93,88
2	$\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	7,8	3,5 : 1	55,0	93,21
3	$\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	7,8	3,5 : 1	55,0	93,47
4	$\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	7,8	3,5 : 1	55,0	92,11

Se calculó la varianza para las dos sales y posteriormente la varianza ponderada de las réplicas, obteniéndose:

$$S_{pe}^2 = 0,8 \quad ; \text{ donde}$$

$$S_{pe} = 0,9$$

Los coeficientes significativos se determinaron empleando un test de Fisher de comparación de varianza /8/.

$$F_{\text{calc.}} = \frac{n \cdot b_m^2}{S_{pe}^2}$$

donde n: no. de puntos experimentales

$b_m$ : coeficiente del polinomio

además  $v_1 = 1$  grados de libertad del numerador

$v_2 = 2$  grados de libertad del denominador

Por otra parte,  $F_{\text{crítico}} (95 \% ; 1 ; 2) = 18,5$

Los resultados de la comparación se muestran en la tabla 3.

TABLA 3

DETERMINACION DE LOS COEFICIENTES SIGNIFICATIVOS

Coeficiente	$F_{\text{calculado}}$	$F_{\text{crítico}}$	Significación
$1_0$	72233	18,5	sí
$1_1$	1,8	18,5	no
$1_2$	0,08	18,5	no
$1_3$	1318,8	18,5	sí
$1_4$	24,8	18,5	sí
$1_{12}$	28,6	18,5	sí
$1_{13}$	0,4	18,5	no
$1_{23}$	13,4	18,5	no

El polinomio con los coeficientes redondeados queda:

$$\hat{y} = 85 + 11,5 x_3 + 1,6 x_4 - 1,7 x_1 x_2$$

Se procedió a recalcular los rendimientos con el polinomio obtenido,

de acuerdo con la matriz experimental, para determinar el error del mismo. Los resultados se muestran en la tabla 4.

TABLA 4  
CALCULO DE LOS RENDIMIENTOS CON EL POLINOMIO OBTENIDO Y DE LOS ERRORES CORRESPONDIENTES

$y_{exp.}$	$\hat{y}$	$e = y - \hat{y}$	$e^2$
69,4	70,2	- 0,8	0,64
74,7	76,8	- 2,1	4,41
78,8	77,3	1,5	2,25
71,0	70,2	0,8	0,64
97,5	96,4	1,1	1,21
97,2	96,6	0,6	0,36
95,9	96,6	- 0,7	0,49
95,2	96,4	- 1,2	1,44

La varianza del error del estimado se calcula según:

$$S_{y/x}^2 = \frac{\sum e^2}{n - L} \quad \text{donde } n : \text{número de puntos experimentales}$$

$L : \text{número de coeficientes}$

sustituyendo se obtiene

$$S_{y/x}^2 = \frac{11,44}{8 - 4} = 2,86$$

de donde

$$S_{y/x} = 1,7$$

La adecuación del modelo se comprobó con un test de Fisher /8/

$$F_{calc.} = \frac{S_{y/x}^2}{S_{pe}^2} \quad \text{con } n - L = 4 \text{ grados de libertad del numerador}$$

$f = 2 \text{ grados de libertad del denominador}$

Por otra parte,  $F_{crítico} (95 \% ; 4 ; 2) = 19,2$

de donde  $F_{calc.} = \frac{2,9}{0,8} = 3,6$

como  $F_{calc.} < F_{crítico}$  se concluye que el polinomio es adecuado.

La respuesta futura se calcula según /8/



$$Y = \hat{y} \pm 2 (S_{y/x} + S_{pe})$$

de donde:

$$Y = \hat{y} \pm 2 (1,7 + 0,9)$$

De los resultados obtenidos se observa que la variable de mayor peso en la síntesis es la relación ligando/metal, aumentando el rendimiento considerablemente cuando ésta aumenta.

Es de resaltar el hecho de que la interacción sal de hierro - pH ( $x_1$ ,  $x_2$ ) tenga coeficiente negativo, lo cual conduciría a que se obtuviesen mayores rendimientos cuando ambas variables tuvieran signos opuestos. Sin embargo, los rendimientos 5 y 6 no son muy diferentes (aunque el primero es ligeramente superior) siendo destacable el hecho de que en la síntesis no. 5 ambas variables tienen el mismo signo. Esto puede deberse a que sea la interacción  $x_3x_4$  la que realmente esté actuando, ya que ambas están confundidas.

Por otra parte, el hecho de que la variable  $x_4$ , volumen de agua de lavado, tenga coeficiente positivo puede deberse a la interacción de las otras tres, ya que si las mismas se toman en su nivel alto el rendimiento debe aumentar.

Por último, debe señalarse que la diferencia entre los cuatro últimos rendimientos cae prácticamente dentro del error experimental.

## Conclusiones

La aplicación del Diseño Estadístico Factorial a la síntesis del tris (morfolinditiocarbamato) hierro (III) arroja resultados satisfactorios para el mejoramiento del rendimiento.

La variable más importante en la síntesis del compuesto mencionado es la relación ligando/metal, lo que se concluye de su alto coeficiente y de los resultados experimentales.

El pH no resulta una variable de mucho peso en el intervalo estudiado.

El volumen de agua empleado para lavar el compuesto sintetizado no influye grandemente en el rendimiento; no obstante, esta variable resulta de interés en relación con la pureza del producto obtenido, ya que el mismo se obtiene impuro de la precipitación inicial.

Es preferible realizar la síntesis del complejo partiendo del sulfato férrico amónico, ya que esta sal es más estable a la atmósfera que el cloruro férrico y produce buenos resultados.

Se recomienda realizar un plan cuadrático alrededor del punto de mayor rendimiento a fin de hallar el óptimo, partiendo de la sal sulfato férrico-amónica.

Es conveniente analizar la influencia de la velocidad de edición de reactivos, la agitación y la temperatura, para determinar en qué condiciones el precipitado obtenido produce mayores cristales y resulta, por tanto, de mayor pureza.

## Bibliografía

1. D'ASCENZO, G.P., W.W. WENDLANDT: Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 32, 2431, 1970.
2. WAJDA, S., A. PIOTROWSKA, M. SZMAS, A. ZARZECZNY: Polish Journal of Chemistry, 54, 395-404, 1980.
3. EPSTEIN, L.M., D.K. STRAUB: Inorganic Chemistry, 8, 784-789, 1969.
4. CAMBI, L., S. SZEGO: Atti. Acad. Nazl. Lincei, Rend., Classe. Sci. Fis. Mat., 15, 266, 1932.
5. CAMBI, L., S. SZEGO, A. CAGNASO: Atti. Acad. Nazl. Lincei, Rend., Classe. Sci. Fis. Mat., 15, 329, 1932.
6. WHITE, H.A., et al: The Australian Journal of Chemistry, 17, 294-303.
7. RININGER, D.: Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 42, 689, 1980.
8. LOPEZ PLANES, R.: Notas de Estadística y Diseño Estadístico. Monografía. CNIC. G. Habana, 1975.

## SEMINARIO "PROBLEMAS ACTUALES DE LA HIDROMETALURGIA"

---

En la Facultad de Química de la Universidad de Oriente se han organizado los seminarios sobre el tema "Problemas actuales de la hidrometalurgia", auspiciados por la Filial de la Sociedad Cubana de Química de Santiago de Cuba.

El Consejo Organizador del Seminario está compuesto de la siguiente forma:

Presidente: C.Dr. Rosa Catalina Bermúdez S.	U.O.
Secretario: C.Dr. José Antonio Fernández	U.O.
Miembro: Lic. Luis Javier Fiffe M.	U.O.
Miembro: Lic. Ana María Cónsul	D.G.G.
Miembro: C.Dr. Manuel Valle	ISPJAM
Miembro: C.Dr. Carlos Cabal Mirabal	U.O.

El seminario tiene como objetivo principal establecer un flujo de información dinámica entre los colectivos de investigación y la industria, hacer una valoración perspectiva de las líneas y los planes de investigación y establecer los mecanismos para la información regular de los avances de la hidrometalurgia.

El seminario permitirá emitir opiniones sobre la calidad de los trabajos de investigación. Se tratarán problemas generales de la hidrometalurgia y se valorarán cuestiones especiales en la termodinámica de las soluciones de metales no ferrosos y de los elementos que los acompañan, termodinámica y cinética de los procesos de lixiviación, extracción, sorción, reacciones de oxidación, reducción y formación de complejos; problemas relacionados con los métodos analíticos empleados en el control de los procesos hidrometalúrgicos, comunicaciones de los especialistas de las fábricas sobre los problemas que confrontan en la producción.

Estos seminarios sesionarán en la Universidad de Oriente cada dos meses. Algunos encuentros ocasionalmente pueden efectuarse en otros centros. Se harán en forma de ponencia, de paneles. En las conferencias y en las exposiciones pueden emplearse diapositivas, transparencias, pancartas. El próximo seminario se celebrará en el mes de noviembre de 1985.

Los gastos de los participantes del seminario enviados por las diferentes organizaciones, correrán a cuenta de las mismas.

Se ruega comunicar a cualquiera de los miembros del Consejo los aspectos que les interese tratar en el mes de septiembre de 1985, con el fin de confeccionar el problema y darlo a conocer a los diferentes colectivos de investigación, CES e industrias interesados.

# RESISTENCIA A LA CORROSION PICADURA DE DIFERENTES ACEROS INOXIDABLES ANTE EL JUGO DE LA CAÑA

R. Caro, R. Monduí, R. Quintero

Instituto Cubano de Investigaciones Azucareras

## Introducción

En los últimos años se ha incrementado el uso del acero inoxidable en los tubos intercambiadores de calor de la industria azucarera; aunque en Cuba su uso ha sido muy limitado, se han utilizado en esa industria /1/: aceros ferríticos al cromo, aceros ferríticos al cromo con molibdeno y titanio, aceros austeníticos al Cr-Ni con 18 % de Cr y níquel del 8-10 %, aceros austeníticos de alta aleación.

Un acero es clasificado como inoxidable cuando en su composición tiene más de un 11 % de cromo /2/ disminuyendo la corrosibilidad del mismo con el contenido de Cr; sin embargo, los otros elementos presentes en la aleación le ofrecen al acero características especiales, así, el níquel mejora la resistencia a la stress corrosion y el molibdeno /2/ mejora la resistencia a la corrosión picadura en presencia de  $Cl^-$  fun-

damentalmente; esta característica hace deseable la presencia del molibdeno en los aceros inoxidables que se utilicen en la industria azucarera, si ante el jugo de caña se manifiesta esta cualidad.

Se han desarrollado aleaciones de altos contenidos de níquel, las llamadas High-Nickel-Alloys que resisten el HCl ebulliendo /3/ y se utilizan en la construcción de tubos ebullidores con valores tan bajos como 0,5 mm/año de velocidad de corrosión en concentraciones de HCl muy superiores a las utilizadas en la industria azucarera, pero su uso en el central es realmente prohibitivo dado el elevado costo de ese material.

## Dificultades de su uso

La industria azucarera cubana efectúa las limpiezas de sus equipos con HCl en concentraciones entre 1 y 5 % a temperatura de ebullición, en estas condiciones, el acero inoxidable se encuentra en la zona activa /4/, /5/, /6/, esta zona se caracteriza por valores

Presentado el 29-5-85

© Universidad de Oriente

Revista Cubana de Química, Vol. 1, No. 3, 1985

37



elevados de la velocidad de corrosión del acero inoxidable que pueden llegar a ser prohibitivos si las concentraciones de HCl no son muy bajas, implicando esto también limitaciones en cuanto a elevar la concentración de HCl cuando las incrustaciones se resisten a la limpieza, así, el uso del acero inoxidable se ha unido a otros métodos de limpieza química, sin embargo, este aspecto puede resolverse favorablemente con el empleo de inhibidores de la corrosión /1/ asequibles a la industria azucarera cubana.

Queda sin embargo un problema difícil, a los efectos de su selección, que es la característica de los aceros inoxidables de sufrir picaduras.

Además de las dificultades señaladas del alto desgaste generalizado por el HCl al acero inoxidable, se reporta otra dificultad adicional motivada por la acumulación de iones  $\text{Cl}^-$  que puede permanecer en la incrustación /7/ y producir corrosión de tipo crateriforme.

Otros autores /8/ relacionan las picaduras con la presencia de  $\text{Cl}^-$  en los jugos, así existen dos vías para producir corrosión no uniforme en el acero inoxidable:

- a) Presencia de  $\text{Cl}^-$  en la incrustación
- b) Acción del jugo.

## Problemas Experimentales

La dificultad motivada por el desgaste generalizado por la acción del HCl puede resolverse con el uso de los inhibidores de corrosión producidos por el MINAZ, y además, los métodos experimentales existentes para el estudio del desgaste generalizado han permitido /9/ el estudio comparativo de diferentes aceros inoxidables a los efectos de la selección de algunos de ellos.

Las dificultades aparecen en el estudio de la corrosión picadura; hasta el presente no se han reportado trabajos en la corrosión azucarera que no se limiten a la apreciación visual de picaduras en tubos de acero inoxidable; este método es sin duda el más certero como método, pero presenta dificultades serias:

- a) Dado el tiempo de duración que deben reportar los tubos, se necesita de tiempos de experimentación del orden de los 10 años.
- b) El ensayo de exposición directa (a) no permite variar las condiciones del jugo, ya que se limita al jugo del central.

Estas condiciones indican la necesidad de utilizar ensayos acelerados de corrosión picadura para la elección de qué acero inoxidable presenta mejores posibilidades para unas condiciones dadas; este trabajo preliminar pretende ensayar una técnica que permita deci-

dir favorablemente la resistencia a la picadura de diferentes aceros inoxidables para las condiciones de los jugos de caña.

## Metodología Experimental

Para la realización de ensayos acelerados se han desarrollado dos vías fundamentales:

a) Someter las probetas en ensayos a medios corrosivos muy favorables a la formación de picaduras, existiendo una numerosa cantidad de estos medios /10/.

b) Ensayos electroquímicos /11/ en el mismo medio corrosivo.

La composición química de las soluciones a ensayar según (a) se caracteriza por tener sustancias químicas que eleven el potencial de corrosión a la zona de pasividad (fuertes agentes oxidantes) y además contener iones  $Cl^-$  por su alto poder agresivo ante las picaduras, estas características, por supuesto, son muy diferentes de las condiciones prácticas y la validez de las conclusiones que de éstas se derivan dependen de la extrapolación hecha.

Los ensayos electroquímicos, a pesar de realizarse sobre el mismo medio corrosivo tienen la característica común de variar el potencial de electrodo y así también se alejan de las condiciones reales; sin embargo, en principio, es posible que en los puntos anódicos se alcancen diferentes valores del potencial del proceso

anódico y la validez del resultado dependerá de cuánto el potencial de los sitios anódicos sobrepase el potencial de ruptura que aparece en los resultados experimentales. Por estas razones se ha decidido el uso del método electroquímico.

En este trabajo se estudia la utilización del método potencioestático recomendado por Pourbaix /12/ para el estudio de la corrosión picadura de los aceros inoxidables.

El tiempo de espera para las determinaciones en los diferentes potenciales fue de 5 minutos; el medio corrosivo fue el jugo extraído de la caña en un molino de laboratorio y adicionando formol para evitar el deterioro del jugo durante la experimentación, se midió el pH del jugo al inicio y al final de las experiencias y el potencióstato utilizado fue EQ-40, la temperatura a que se hicieron las experiencias fue de 30 °C.

Los aceros ensayados fueron los siguientes:

Tipo	Composición en %			
	Cr	Ni	Ti	Mo
X18H10T	17-19	9-11	0.5-0.7	-
X17H13M2T	16-18	12-14	0.3-0.6	1.8-2.5
X18H9	17-19	9-10	-	-

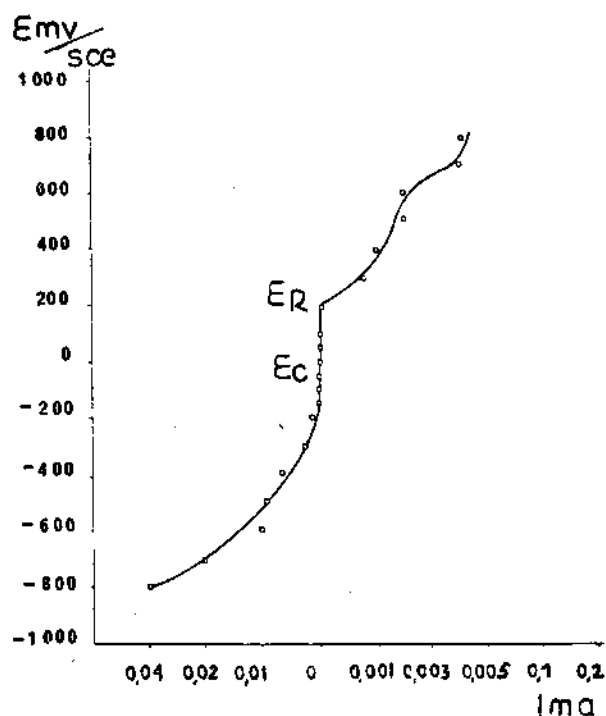


Fig. 1 Curva potencioestática del acero X18H9 en jugo de caña a pH = 5,5

## Resultados y Análisis

En la figura 1 se presenta la curva potencioestática del acero X18H9 en jugo de caña, en la misma se observa una zona desde -150 hasta +200 mV/SCE donde el acero inoxidable presente una pasividad perfecta, por ello puede afirmarse que la velocidad de corrosión generalizada de este acero es despreciable. A los 200 mV se presenta un crecimiento relativamente brusco en la corriente, que se debe a la ruptura de la capa pasiva, este potencial recibe el nombre también de potencial de picadura y por encima de él comienzan a presentarse las picaduras.

El hecho de que el potencial de ruptura se encuentre por enci-

ma del potencial de corrosión (como es de esperar) no implica que el acero X18H9 no se pique, ya que como se expuso anteriormente algunos sitios anódicos pueden sobrepasar el potencial de ruptura y ahí aparecer la picadura, solamente es posible afirmar categóricamente que el acero no se pica cuando el crecimiento de la corriente ocurre a valores igual o superiores al potencial de descarga del oxígeno, ya que el proceso mismo de la descarga impide el aumento del potencial y por ende no existe la posibilidad de picadura; asimismo resulta más fácil la picadura, en la medida que lo sea para los sitios anódicos sobrepasar el valor del potencial de ruptura.

Es posible concluir categóricamente que el acero inoxidable X18H9 es susceptible a la picadura aunque el método no puede afirmar la aparición de las mismas.

En la figura 2 se presenta la curva potencioestática del X18H10T en jugo de caña realizada en iguales condiciones experimentales que la del X18H9, la curva del X18H10T presenta una amplia zona de pasividad perfecta desde los -700 a los +500 mV/SCE, valor donde aparece el potencial de ruptura y por encima de él aparecen las picaduras, comparando los resultados en la figura 2 con la 1 se observa la mayor zona de pasividad perfecta, hecho éste que favorece al X18H10T en cuanto a la

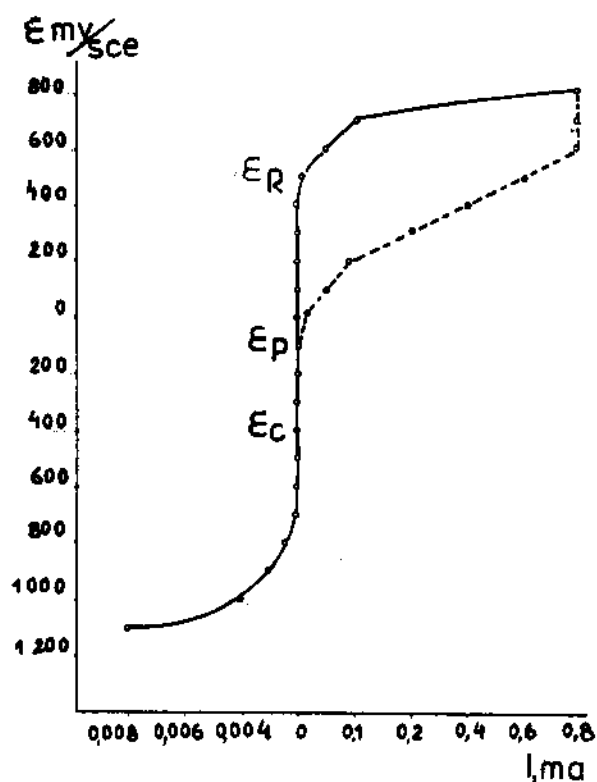


Fig. 2 Curva potencioestática del acero X18H10T en jugo de caña a pH=5,5

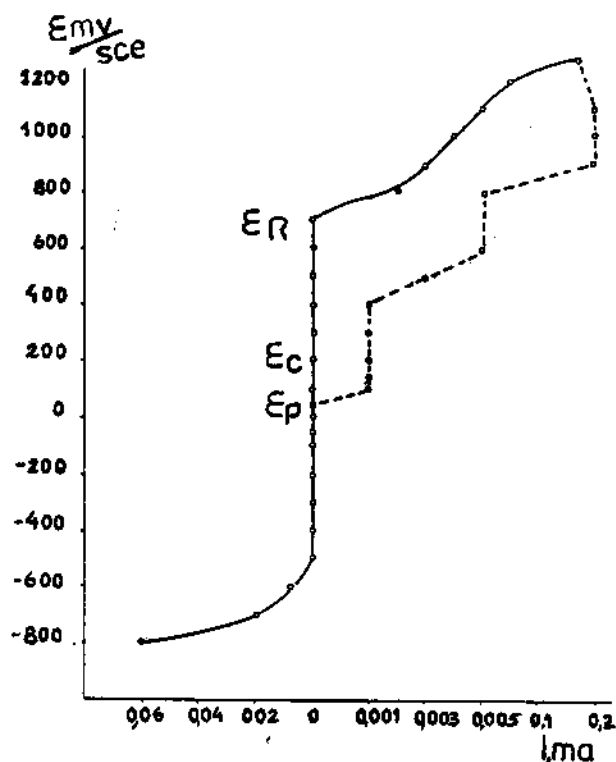


Fig. 3 Curva potencioestática del acero X17H13M2T en jugo de caña a pH = 5,5

susceptibilidad a la picadura y aunque, en las condiciones del jugo de caña es susceptible en menor medida que el X18H9, se puede justificar esta diferencia atendiendo a la presencia de titanio en el X18H10T que mejora la resistencia a la picadura.

La línea de puntos trazada en la figura 2 significa el retroceso de los valores del potencial que no coincide con la ida debido a que al formarse las picaduras por encima del potencial de ruptura el proceso anódico se intensifica y se obtienen valores de corriente superiores para iguales valores del potencial, siendo precisamente esta no coincidencia una reafirmación de la existencia de picaduras.

El valor del potencial donde la curva de ida y retorno coinciden, recibe el nombre de potencial de protección; por debajo del cual, aún cuando existan picaduras, éstas no crecen y además no se forman nuevas debido a que la corriente de cortocircuito entre la picadura y otros puntos de la superficie es cero, por encima del potencial de protección sí existen picaduras formadas, éstas pueden crecer y a valores superiores al potencial de ruptura pueden aparecer y crecer las picaduras.

Los resultados para el X17H13M2T son representados en la figura 3, obtenida en iguales condiciones a los de las figuras 1 y 2.

La curva potencioestática del

X17H13M2T presenta la zona más amplia de pasividad perfecta, lo que favorece a este acero; el potencial de protección es muy semejante al del X18H10T y según las figuras 2 y 3 las diferencias fundamentales en estos aceros pueden encontrarse en la mayor formación de picaduras en el X18H10T más que en el crecimiento de las mismas que debe ofrecer resultados semejantes. Este mejor comportamiento puede deberse a la presencia de molibdeno /2/.

## Conclusiones

1. Los tres aceros ensayados presentan buena resistencia a la corrosión generalizada en el jugo de la caña a pH = 5,5.
2. Los tres aceros probados son susceptibles a la corrosión picadura.
3. La zona de pasividad perfecta decrece según X17H13M2T, X18H10T y X17H9.
4. El contenido de titanio y molibdeno mejora la resistencia a la corrosión picadura de los aceros inoxidables en el jugo de caña.
5. La diferencia fundamental entre el X18H10T y el X17H13M2T en el jugo de caña radica en la mayor formación de picaduras del primero, más que en el crecimiento de las mismas, hecho que puede justificarse por la presencia de molibdeno en el segundo.

## Recomendaciones

1. Debe extenderse el estudio realizado a diferentes condiciones de composición sobre todo variando la concentración de iones  $\text{Cl}^-$ .
2. Es necesario realizar este trabajo en las condiciones del jugo clarificado y en evaporadores.
3. Se recomienda la técnica probada para la selección de aceros inoxidables para la industria azucarera.

## Bibliografía

1. HEPPNER, J.H.: Zuckerindustrie. pp. 622-625, vol. 25, No. 11, 1975.
2. PITCHER, J.H.: Chemical Engineering. pp. 119-124, vol. 83, No. 25, 1976.
3. HUGHSON, R.V.: Chemical Engineering. pp. 125-136, vol. 83, No. 25, 1976.
4. CEPERO, A.: 1980. Informe presentado a la Comisión de Corrosión del MINAZ.
5. QUINTERO, R.; R. CARO: 1977. Uso a nivel industrial del Anticor - 208. Informe Interno. ICINAZ.
6. DOMÍNGUEZ, J.L.: 1979. Comunicación oral del Grupo de Corrosión del ISPJAE.
7. HAIKE, E.: Sugar y Azúcar. pp. 86-90, vol. 72, No. 11, 1977.
8. LE BLANC, L.: Ind. Alim. Agric. pp. 259-260, vol. 89, No. 6, 1972.
9. CARO, R., R. QUINTERO: Mem. 42 Conf. ATAC. Sección Ingeniería, pp. 127-136, t. VII, 1979.
10. ALMIÑQUE, MARIA DEL C., F. CORVO: 1977. Rev. CENIC, pp. 92-95, vol. 8, No. 2, 1977.
11. POURBAIX, M.: Corrosion Science. pp. 25-82, vol. 14, No. 1, 1974.
12. \_\_\_\_\_: Lectures on Electrochemical Corrosion. EBUU, Plenum Press, p. 244, New York, 1973.



# PINTURA A BASE DE PERCLOROVINILO PARA LA PROTECCIÓN CONTRA LA CORROSIÓN

N. Polianskaya , V. Otero L.

Centro de Investigaciones Químicas

## Introducción

En Cuba, para la protección de las plantas químicas se producían las pinturas a base de copolímero de acetocloruro de polivinilo AXRH de la firma francesa Rhône Poulenc. Al estar dirigida la economía del país hacia la sustitución de materia prima de áreas convertible por las de los países socialistas, se inició la investigación para la formulación de una pintura a base de perclorovinilo soviético.

Las resinas soviéticas de perclorovinilo (PSJ-LN y PSJ-IS) son productos de un clorado adicional de las resinas de cloruro de polivinilo. El producto original -la resina de cloruro de polivinilo- contiene 50 % de cloro. El clorado adicional de esta resina se realiza en cloradores a temperatura de 80 °C donde el contenido de cloro aumenta hasta el 62-65 % /1/. A base de las resinas de perclorovinilo se fabrican pinturas de secado rápido, resistentes a la atmósfera, a los ácidos, los

álcalis, aceites minerales y los gases agresivos. No obstante, ellos poseen algunas desventajas como la baja resistencia a la luz solar y al calor (inestables a más de 100 °C) y la pobre adherencia a la superficie metálica /2, 5/.

Las pinturas a base de perclorovinilo se pueden aplicar sobre primarios a base de resinas acrílicas, fenólicas, alquídicas y otras. Gracias a la compatibilidad de las resinas de perclorovinilo con algunos tipos de alquídicos, es posible, mediante una mezcla, obtener propiedades intermedias, es decir, aumentar el volumen de relleno en las resinas de perclorovinilo y con eso reducir la cantidad de capas, que en el caso de utilización de pintura de perclorovinilo solo, llega hasta 7 capas. Además la modificación de la resina de perclorovinilo con la resina alquídica mejora otros aspectos de la pintura: aumenta la resistencia a la descomposición en presencia de los rayos ultravioleta directos y aumenta la adherencia al sustrato /6, 11/.

Presentado el 23-1-85

© Universidad de Oriente

Revista Cubana de Química, Vol. I, No. 3, 1985

TABLA 1

ESPECIFICACIONES DE LA PINTURA DE PERCLOROVINILO Y SU COMPARACION CON LA PINTURA SOVIETICA JV-125 (GOST 10144-74)

Característica de pintura	Norma ensayo	PCV-02A	JV-125
Viscosidad	NE 20-001	38-45	25-50
Densidad	NEQ 008	1,1161	0,997
Contenido no volátiles %	EMP 1034	47	23
Brillo	Glossmeter U	56	-
Dureza	NFT 30016	0,24	0,4
Resistencia impacto	TULKU 513-57	50	50
Flexibilidad mm	Keyl	2	3
Adherencia	DIN 53141	1	-

NOTA: 1) La pintura JV-125 es mate, por lo que el brillo no se especifica en la norma GOST.

2) La adherencia de la pintura PCV-02A alcanza el valor máximo de la norma.

TABLA 2

VARIANTES DE LA FORMULA PCV-02A CON DISTINTOS ESTABILIZADORES

Variantes	Estabilizadores	% por peso sobre la pintura
I	UV-9	1,26
II	Epoxy CIQ	1,26
III	Epoxy E-40	1,26
IV	Epoxy E-40 + UV-9	0,69 + 0,57

El objetivo de este trabajo consistió en determinar la fórmula de pintura basada en la resina de perclorovinilo soviético modificado con la resina alquídica de producción nacional para su uso en ambiente industrial.

## Desarrollo

Para el trabajo se utilizaron la resina de perclorovinilo PSJ-LN de baja viscosidad (GOST 1000-62) y el barniz alquídico de soya glicerol B-100 (2KB-551) de producción nacional con 60 % de sólido que se utiliza para obtener las pinturas a base de acetocloruro de polivinilo.

Como fórmula de referencia se utilizó la número 1.

### Fórmula 1 (JV-113T) /10/

Resina PSJ-LN	14,02
Resina alquido-acrílica	16,82
TCP	3,50
ZnO	2,50
TiO <sub>2</sub>	9,89
Aceite de soya epoxidado	0,69
2,4 dioxibenzofenona (5 % en acetona)	0,57
Milori	0,19
Xileno	12,74
Acetona	8,80
Solvent (aromáticos GOST 10214-62)	30,28
	100,00

PVC = 8,3 %

Con el fin de obtener una pintura de perclorovinilo más resistente a los agentes químicos fue

aumentada la cantidad de la resina de perclorovinilo en la fórmula inicial.

Se utilizaron como estabilizadores el producto denominado UV-9 de Bayer, la resina soviética E-40 y resina epoxy CIQ.

Para la dispersión de los pigmentos se utilizó un molino de bolas de laboratorio.

Las especificaciones de la pintura obtenida y su comparación con la pintura soviética se dan en la tabla 1.

Con el fin de determinar la influencia de los estabilizadores y la resistencia de la pintura a la radiación ultravioleta y la temperatura elevada, se prepararon cuatro variantes con distintos tipos de estabilizadores para su exposición en la cámara "Xenotest".

Las variantes se muestran en la tabla 2.

Se usaron placas de 40 x 135 mm de acero CT-3, cuya superficie se preparó según la norma BS 3 900, parte A3 1970. La pintura de perclorovinilo se aplicó en dos capas sobre wash primer.

El régimen elegido en la cámara "Xenotest" fue el térmico-radiante más severo que es posible obtener en esta cámara y es el siguiente: radiación continua y temperatura de 50-55 °C.

Se usaron 4 réplicas para cada variante.

Después de 312 horas de exposición en la cámara "Xenotest" no había diferencias alguna en la apa-

riencia general entre todas estas muestras.

Como lo importante en este caso es la posibilidad de recomendar un sistema de primario y acabado, se recurrió a ensayos de la cámara de niebla salina, donde fueron sometidos a ensayos los sistemas que abajo se relacionan.

Teniendo en cuenta la recomendación de la literatura /3/ se escogió el primario nacional 90 Na 1.

Variante I (Espesor de película 180-190  $\mu\text{m}$ )

Primario a base de resina fenólica FL-03K (soviético) 2 capas  
Acabado de perclorovinile JV-125 (soviético) 4 capas

Variante II (Espesor de película 200-210  $\mu\text{m}$ )

Primario a base de resina fenólica soviética FL-03K 2 capas  
Acabado PCV-02A 2 capas

Variante III (Espesor de película 170-180  $\mu\text{m}$ )

Primario nacional 90Na1 a base de alquídica fenólica 2 capas  
Acabado PCV-02A 2 capas

Después de 1 480 horas en la cámara de niebla salina las muestras no presentaron cambio alguno.

Para comprobar la resistencia a los agentes químicos fue empleado el método eléctrico reportado en el trabajo /11/.

Las probetas de acero al carbono utilizadas fueron de forma ci-

lindrica de  $l = 9,5 \text{ mm}$ ;  $d = 6 \text{ mm}$  (clavos). Su superficie se preparó según el procedimiento expuesto en el trabajo /12/.

Fueron ensayadas: las pinturas formuladas en el departamento PCV-02A y la soviética JV-125.

La pintura PCV-02A fue aplicada en dos capas con un espesor total de película de 80  $\mu\text{m}$ .

La pintura JV-125 se aplicó en 5 capas para obtener el mismo espesor.

Cinco réplicas de cada pintura fueron sumergidas en las siguientes soluciones a  $28^\circ\text{C}$ :  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 20 %, NaOH al 10 % y HCl al 10 %.

Para efectuar la medición de los electrodos se extrajeron del medio (solución de ácido o base), se lavaron con agua destilada y se introdujeron hasta 5,5 cm del borde inferior en la celda de medición. Esta celda se representa en la figura número 1 y consiste

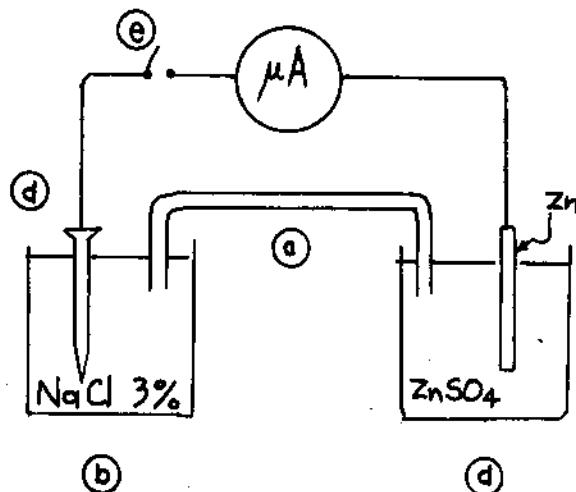
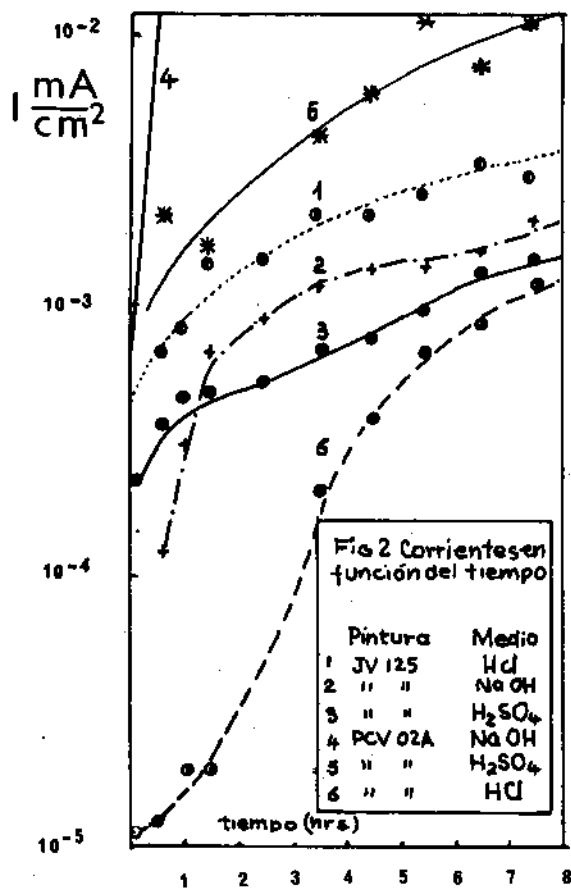


Fig.1 Celda utilizada para las medidas eléctricas de los electrodos pintados  
a) semipila Zn/ZnSO<sub>4</sub>  
b) celda de medición  
c) puente salino  
d) electrodo pintado  
e) interruptor

en una semipila de  $\text{Zn}/\text{ZnSO}_4$  (a) que va conectada mediante un puente salino al recipiente de prueba (b) que contiene una solución de cloruro de sodio al 3 %. El electrodo de acero pintado se introduce en (b) y se cierra el circuito mediante el interruptor (c). Un microamperímetro intercalado entre el electrodo pintado y el electrodo de Zn de la semipila registra el paso de corriente cuando el deterioro de la pintura permite el contacto del acero con la solución. El paso de corriente que registra el microamperímetro se supone tanto mayor cuanto más grande es el deterioro sufrido por la película de pintura.

Los resultados de las mediciones se dan en la figura 2.



## Discusión de Resultados

La pintura de perclorovinilo-alquídica CIQ presenta algunas propiedades básicas (tabla 1) similares a la JV-125, como son su resistencia al impacto y su flexibilidad. No obstante, en la menor dureza de la PCV-02A de 0,24 frente a 0,4 de la JV-125, como en la mayor flexibilidad de la PCV-02A (2 mm contra 3) se evidencia el efecto de la mezcla con la resina alquídica de naturaleza más blanda y más flexible.

La utilización de resina alquídica permite aumentar la carga de pigmentos que a su vez lleva el aumento de viscosidad y de contenido de no volátiles (tabla 1) y reduce el número de capas para la obtención de un recubrimiento protector.

El ensayo en la cámara "Xeno-test" se hizo en el régimen térmico-radiante más intenso de que se dispone (radiación continua y 55 a 60 °C), no obstante todas las probetas pasaron bien el ensayo. Esto, por una parte, no permitió detectar diferencias en la capacidad de estabilización de las pinturas que aparecen en la tabla 2, pero por otra parte, nos permitió verificar que para los usos normales cualesquiera de las cuatro variantes tiene buena estabilidad.

Esta estabilidad viene reforzada, además, como se explicó en la introducción, por la presencia de la resina alquídica, el dióxido de titanio y los secantes.

Es evidente que el estabilizador de elección debe ser la resina E-40 ya que la UV-9 de la Bayer es del área convertible y no ofrece ventajas particulares ante los ensayos, y la resina epoxy CIQ es un producto desarrollado en el laboratorio y no existe su producción a escala industrial.

Las pruebas en la cámara de niebla salina también deben considerarse severas ya que duraron el doble de lo estipulado por la norma XNF 41-002 1975 (1 480 horas). A pesar de esto las probetas con los sistemas I, II y III tuvieron un excelente comportamiento, no mostrando señales de ampolladuras o corrosión. Este resultado demuestra, además de la compatibilidad del acabado PCV-02A al ser aplicado sobre el primario 90Na1 de producción nacional, resistencia a los cloruros y ambientes marino y marino-costero.

Nuevamente las pruebas eléctricas pueden considerarse bastante exigentes ya que implicaron la inmersión permanente en soluciones de concentraciones bastante elevadas. En este caso, las pruebas comparativas permitieron demostrar que la pintura JV-125 a base de perclorovinilo solo, como es de esperar, tiene una resistencia química superior a la PCV-02A. Esto se puede ver en la figura 2, donde se grafican las corrientes que dejan pasar las películas durante un período de 9 horas. Las curvas 1, 2 y 3 pertenecen a las probetas de JV-125 e indican paso

de corriente I para las probetas sumergidas en el siguiente orden de magnitud.

$I(\text{HCl}) > I(\text{NaOH}) > I(\text{H}_2\text{SO}_4)$  lo que significa una resistencia al deterioro por inmersión de la pintura JV-125 en el orden inverso. En la pintura PCV-02A (ver curvas 5, 6, 7) este orden es:

$I(\text{NaOH}) > I(\text{H}_2\text{SO}_4) > I(\text{HCl})$

indicando mayor resistencia al deterioro en las soluciones del HCl y el  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . La resistencia al NaOH fue pobrísima (curva 4) y a la hora de inmersión las probetas cambiaron de color y comenzaron a mostrar signos de ampolladuras.

Por otro lado la pintura del CIQ mostró buena resistencia al ácido clorhídrico (curva 6) incluso mejor que la de perclorovinilo.

La posible causa de este fenómeno cuya ocurrencia se ha dado en un trabajo anterior /13/ no viene explicado en la literatura y por su valor teórico merece ser tema de estudios adicionales.

## Conclusiones

1. Se desarrolló la fórmula preliminar de pintura a base de resina perclorovinilo soviética PSJ-LN (GOST 1 0004-62), que en sus especificaciones es similar a la pintura JV-125 (GOST 10144-74) soviética.
2. Como estabilizador de esta pintura, contra la acción destructiva de los rayos ultravioleta-



tas sobre la resina de perclorovinilo, puede ser utilizada la resina soviética E-40, por razones económicas.

3. La pintura PCV-02A puede ser aplicada sobre el primario nacional a base de resina alquídica 90Na1.
4. La pintura PCV-02A tiene una resistencia química al contacto directo de ácidos y bases inferior que la pintura JV-125, con excepción del ácido clorhídrico.
5. La pintura PCV-02A como se concluye del conjunto de ensayos acelerados, presenta posibilidades de ser usada satisfactoriamente en plantas químicas una vez rendidas las pruebas de servicio correspondientes.

## Recomendaciones

1. Elaborar una fórmula a base de resina de perclorovinilo como único ligante sin adicionar la resina alquídica, para su uso en medios más agresivos.
2. Verificar por medio de pruebas de campo en plantas químicas la correcta utilización de pintura PCV-02A.

## Bibliografía

1. ZINKOV, Z.E.: Lakokrasochnie material y ij primeneniye No.2, pp.28-31, 1969.
2. KANIEVSKAYA, E.A., V.L. LOKUTSEVSKI: Lakokrasochnie materiali y ij primeneniye. No.4, pp.49-52, 1969.
3. SARGIR, I.N.: Lakokrasochnie materiali. Sirio y poluprodukti. Gosjimizdat, p. 341, Moscú, 1961.
4. CHAMPETIER, G., H. RABATE: Jimia lacov, krasok y pigmentov, Tomo I Gosjimizdat, p. 156, Moscú, 1960.
5. DENKER, I.I.: Tecnologia okraski izdeli y mashinostroeni. Visshaia shkola, p. 56, Moscú, 1979.
6. PERRY, J.H.: Chemical Engineering Handbook. Cuarta Edición. Mc Graw Hill, p. 23, New York, 1967.
7. RABALD, E.: Corrosion Guide. Segunda Edición. Elsevier., p. 702, Amsterdam, 1968.
8. PAYNE, H.F.: Technologia organicheskij pokriti. Tomo II. Visshaia shkola, p. 309, Moscú, 1963.
9. KONONOVA, Z.K., B.M. IABKO: Lakokrasochnie materiali y ij primeneniye, pp. 10-12, 1969.
10. Reglamento técnico de la producción. Pinturas de perclorovinilo. Riga, 1967.
11. CHROMY, L., J. KUKLA: Application of Electrochemical Processes for Rapid Determination of Protective Properties of Selected Organic Coatings. X PATIPEC Congress, Montreux, 1970.
12. OTERO, V., E. ALDERETE: Métodos acelerados para evaluar la durabilidad de las pinturas en condiciones de inmersión. III Seminario CIQ. 1981.
13. OCHOA, T., I. LOPEZ, R. SELCIS: Informaciones técnicas. Vol. 3, No. 4, julio-agosto, pp.3-18, 1977.

# REMOCIÓN DE COLOIDES Y MEJORAMIENTO DE LA FILTRABILIDAD APLICANDO AMINAS CUATERNARIAS

V. V. Chopik, A. Fariñas

Instituto Cubano de Investigaciones Azucareras

## Introducción

Entre los no azúcares de la industria azucarera se encuentran los coloides que perjudican los procesos tecnológicos, empeoran la calidad del azúcar y provocan pérdidas adicionales de sacarosa en la miel final /1, 2, 3/. La influencia negativa de los coloides se explica principalmente por el aumento de la viscosidad de los licores, lo que provoca disminución en su filtrabilidad y en la velocidad de cocción, y por el aumento de la solubilidad de la sacarosa, lo que afecta el agotamiento de las mieles /4, 5/.

Los coloides están constituidos por polisacáridos de peso molecular entre  $10^4 - 10^7$ , colorantes y compuestos nitrogenados. Su contenido en el azúcar crudo de caña oscila en el intervalo de 0,78 - 1,80 % y depende de la calidad de la caña elaborada, del esquema tecnológico del proceso y de la forma y tiempo de calentamiento /6/. Muchos de ellos están presen-

tes en forma negativa desde la misma planta de la caña de azúcar y otros se forman durante el proceso de fabricación /7/.

Durante la clarificación del jugo con cal se dificulta lograr la remoción completa de las sustancias coloidales, incluso, un control no adecuado de este proceso aumenta su contenido en el medio, debido a la precipitación incompleta de las sales inorgánicas y a la descomposición de las sustancias orgánicas /8/. Los coloides que llegan hasta el azúcar crudo se localizan principalmente en la película de miel que rodea los cristales. Por esta razón mediante lavados se reduce su contenido /9/.

La siguiente etapa en la remoción de coloides en el proceso de refinación, que se aplica comúnmente en Cuba, es el tratamiento de los licores por fosfatación el cual se caracteriza generalmente por su alta eficiencia en la eliminación de la turbidez. No obstante, en los últimos años, con el empeoramiento de la calidad de la caña, los licores clarificados no se obtienen tan brillantes, lo que evidencia insu-

---

Presentado el 29-5-85

© Universidad de Oriente

Revista Cubana de Química, Vol. I, No. 3, 1985

ficiencias del proceso tecnológico existente para resolver el problema. Incluso la adición de floculantes de poliacrilamida no ha sido totalmente eficaz y, aunque se observaba mejoría, de todas maneras para la posterior filtración es necesario diluir los licores clarificados debido a su baja filtrabilidad, lo que conlleva a un aumento notable en el consumo de vapor de la refinería.

Es posible que esta situación puede encontrar una solución con la aplicación de sustancias tensioactivas (STA) catiónicas. Así, Ramaiah y Srivastava /10/, trabajando con los jugos lograron mejorar significativamente la coagulación de los coloides con bromuro de cetiltrimetilamonio. Las mediciones electroforéticas realizadas por Srivastava y Pratbu /11/, confirmaron que con la STA catiónica bromuro de cetilpiridinio se coagulan los coloides cargados negativamente que se encuentran en los jugos ya clarificados de la caña y llegan hasta el azúcar crudo. Además, durante una prueba industrial realizada en la refinería cubana "Arquímides Colins Antúnez" /12/ se observó un gran aumento en la filtrabilidad de los licores clarificados con ayuda de cloruro de dimetildialquilamonio, lo que permitió filtrarlos eficientemente a pesar del aumento del brix hasta 70 °. Se supone que este efecto se debió a la acción de la amina cuaternaria que precipitó efectivamente las impurezas aniónicas de alto

peso molecular que poseen carácter coloidal.

El objetivo del presente trabajo fue confirmar el efecto de las STA catiónicas, aplicadas en combinación con la fosfatación tradicional y floculantes aniónicos de poliacrilamida, sobre la remoción de sustancias coloidales e investigar el correspondiente mejoramiento en la filtrabilidad de los licores clarificados.

## Materiales y Métodos

Se fosfataron licores a 60 ° Bx de azúcar afinado de la refinería "Camilo Cienfuegos" con ácido fosfórico en el intervalo correspondiente a las concentraciones de 0 - 600 pp/ss de  $P_2O_5$  y se neutralizaron con cal. Para mejorar la separación de los flóculos por flotación, después de la aereación se añadió floculante aniónico de poliacrilamida Magnafloc LT-25 en cantidad correspondiente a 10 ppm/ss.

En calidad de STA catiónica se escogió un cloruro de dimetildialquilamonio, denominado comercialmente Talofloc, el cual se aplica exitosamente en muchas refinerías del mundo /13/. Este se adicionó en solución al 1 % en el intervalo correspondiente a las concentraciones de 0 - 1200 ppm/ss, antes de introducir ácido fosfórico en cantidad correspondiente a 300 ppm/ss de  $P_2O_5$ , cal y 10 ppm/ss de floculante aniónico Magnafloc LT-25. El precipitado se separó igualmente por flotación.

Las determinaciones de los coloides se realizaron a todas las muestras según la técnica de Dumansky-Harrin /14/. La constante de filtrabilidad K, se determinó por el método modificado de Sullivan /15/. Esta constante es inversamente proporcional a la velocidad de filtración del licor.

## Resultados y Discusión

Al ser fosfatado el licor, la remoción de sustancias coloidales fue creciendo a medida que aumentaba la concentración de  $P_2O_5$ , alcanzándose un 24 % a 300 ppm. En la figura 1 se observa que este efecto se incrementó un poco cuando la fosfatación fue realizada en combinación con floculante aniónico de poliacrilamida, lográndose en estas condiciones una remoción de alrededor de un 29 %. Estos resultados concuerden con los de otros investigadores, quienes han encontrado que las sustancias coloidales se remueven en el proceso de clarificación de licores entre un 20 y un 24 %, alcanzándose el mayor efecto cuando se aplican enzimas o cuando los licores crudos poseen un bajo contenido de coloides /16/.

En lo que se refiere a la filtración, la situación es algo diferente. Como se ve en la figura 1, a 100 ppm/ss de  $P_2O_5$  la constante de filtrabilidad K alcanzó su mayor valor, menor velocidad de filtración, debido a la separación insatisfactoria de los flóculos formados. Solamente a partir

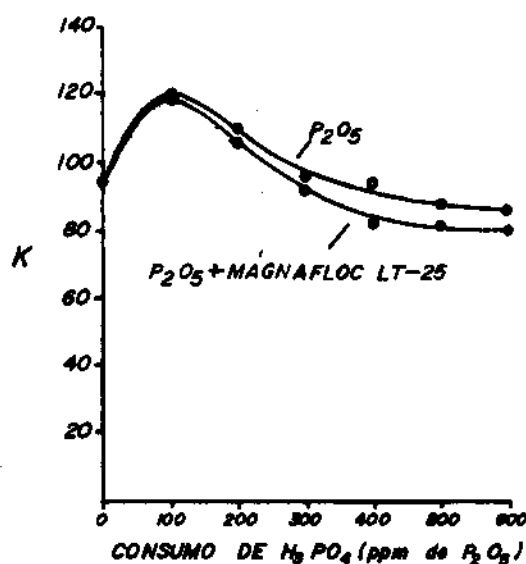
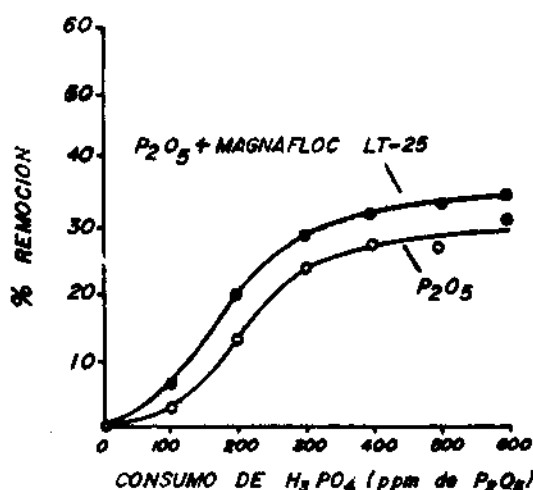


Fig.1 Remoción de coloides y variación de la filtrabilidad con fosfatación sola y en combinación con floculante de poliacrilamida.

de 300 ppm/ss de  $P_2O_5$  se observó un mejoramiento de la velocidad de filtración (menor K), siendo el valor de K aún menor en el caso de aplicar floculante aniónico de poliacrilamida. Esto significa que con el consumo de ácido fosfórico que se aplica comúnmente en la industria, correspondiente a 300 ppm/ss de  $P_2O_5$ , no se puede esperar un mejoramiento significativo de la filtrabilidad.

Se logró una notable mejoría en la remoción de sustancias coloidales con la introducción al proceso de cloruro de dimetildialquilamonio. Como se observa en la figura 2, después de aplicar 200 ppm de amina cuaternaria, la remoción fue del 40 %. Después de ser aglutinadas las macromoléculas de coloides y las aminas cuaternarias en los flóculos de fosfato de calcio, la capa negra del precipitado se separó por flotación dejando un licor clarificado transparente y brillante.

Asimismo, en la figura 2 se muestra cómo aumenta la filtrabilidad en el licor clarificado con la introducción de amina cuaternaria, ya que con el empleo de cloruro de dimetildialquilamonio el licor clarificado presentó una progresiva disminución en la constante de filtrabilidad K.

Este cambio es más notable en el intervalo de 0 - 500 ppm/ss de Talofloc. Después la constante de filtrabilidad prácticamente no varía, lo que concuerda con el logro de la máxima remoción de los coloides por este método. Es interesante señalar que el consumo de 300 - 500 ppm/ss de cloruro de dimetildialquilamonio es óptimo también desde el punto de vista de la decoloración /12/.

Con la fosfatación en combinación con floculante aniónico de poliacrilamida se alcanzó un 29 % de remoción de sustancias coloidales en los licores. Esto es un 6 % más de remoción de estas sustan-

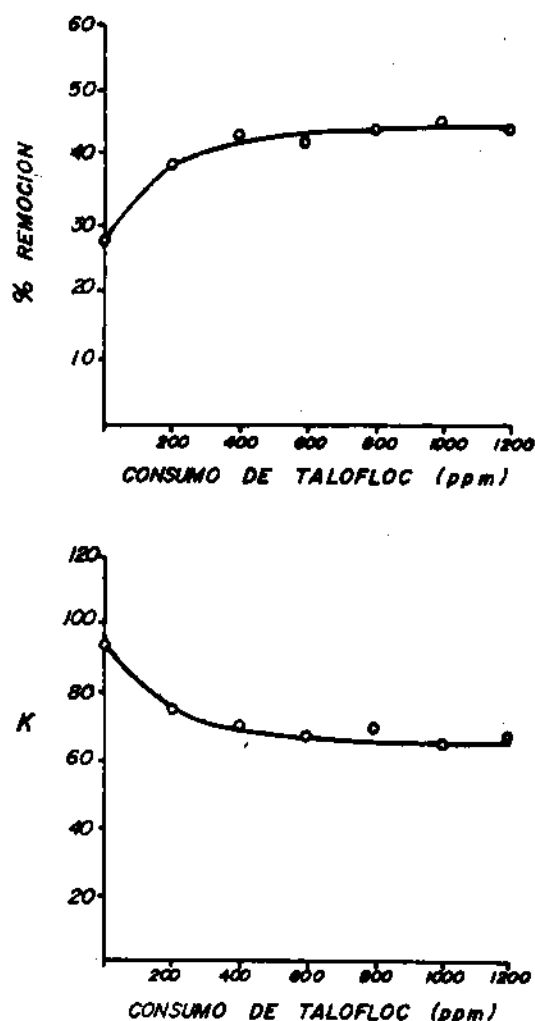


Fig. 2 Remoción de coloides y variación de la filtrabilidad con tratamiento de Talofloc en combinación con fosfatación y floculante de poliacrilamida.

cias, que cuando la fosfatación se realiza sin floculantes. Cuando la fosfatación se efectuó no sólo con la aplicación de poliacrilamida sino también con la amina cuaternaria, el efecto combinado en la remoción creció hasta un 40 %, influyendo este cambio visiblemente en el mejoramiento de la filtrabilidad de los licores clarificados. Con el consumo óptimo, desde el punto de vista de la decoloración, entre 300 - 500 ppm/ss de cloruro

de dimetildialquilamonio, se logran también la máxima remoción de coloides y el mejoramiento de la filtrabilidad.

## Bibliografía

1. BRETSCHNEIDER, R., I. BOHACENKO, B. KREJCOVA: "Sistemas coloidales dispersos en la industria azucarera". 2<sup>a</sup> parte. Listy Cukrovarnicke, 1967, 83, 198-204.
2. DUMANSKY, A.V., S.E. HARRIN: "Influencia de los coloides en los procesos de producción de azúcar", p. 157, Kiev, editorial de la Academia de Ciencias de la RSSU, 1950.
3. ZAGORULKO, A.J., V.S. SEMENIUK, E.K. IVANISHENKO, E.A. TRIFONOVA: "Sobre el contenido del azúcar en la miel final por encima de lo normal y vías para reducirlo", Sacharnaja Prom. 1975, 12, 37-42.
4. CARRAZANA, L., A.P. KOSIAVSKIN, M. BORROTO, et al.: "Influencia de los no azúcares en la viscosidad de las mieles finales", Cuba Azúcar, 1975, 3, 45-53.
5. HONIG, P.: "Principios de Tecnología Azucarera", p. 431, Barcelona, 1969.
6. BUGAENKO, I.F.: "Fundamentos teóricos y tecnológicos de elaboración de azúcar crudo de caña. Resumen de la tesis de Doctor en Ciencias Técnicas", Moscú, MTIPP, 1981, p. 8.
7. BRETSCHNEIDER, R., I. BOHACENKO, B. KREJCOVA: "Sistemas coloidales en la industria azucarera" 1<sup>a</sup> parte. Listy Cukrovarnicke, 1967, 83, 198-204.
8. DARIAS, M., R. FAJARDO, L. CARRAZANA et al.: "Determinación de coloides en el jugo de la caña y su influencia en el proceso de fabricación". Centro Azúcar, 1974, 1 y 2, 25-31.
9. DARIAS, M., R. FAJARDO, S. CEPERO: "Determinación de coloides en los distintos productos del proceso de fabricación de azúcar". Cuba Azúcar, 1976, 3, 8-19.
10. RAMAIAH, N.A., SRIVASTAVA: "Effects of temperature on coagulation of colloids by surface active agents-Application to cane-juice clarification". Proc. of the XI Congress of ISSCT, 1962, 11, 928-932.
11. BERGER, P.D.: "Surfactants and Surface Activity in Sugar Manufacturing". Sugar Technology Rev. (1975-76) 13, 241-273.
12. CHOPIK, V.V., E. GONZALEZ, A. FARIÑAS, R. CEDENO, R. VERDECIA, U. ROSABAL: "Aplicación de agentes tensioactivos para la refinación de azúcar crudo en Arquimides Colina Antúnez". Cuba Azúcar, 1984, 1, 53-59.
13. BENNETT, M.C., A. WOOLEN: "Success Story in Sugar Technology". Food Manufacture, 1977, 52, (4) 19-20, 22.
14. Instrucción de control químico-técnico y recuento de la industria azucarera. Kiev, VNIISP, 1970, p. 222.
15. SULLIVAN, J.P.: "Pruebas de filtrabilidad utilizando filtros millipore". Proc. of the 1970 Tech. Session Cane Sugar Refining, 49-60.
16. FAJARDO, R., CASTELLANOS, et al.: "Remoción de sustancias coloidalmente dispersas en el proceso de clarificación de azúcar refinado". 43 Congreso ATAC, 1981, tomo 8, 811-820.



# REMOCIÓN DE DEXTRANA Y MEJORAMIENTO DE LA FILTRABILIDAD APLICANDO AMINA CUATERNARIA

V. Chopik, E. González R.

Instituto Cubano de Investigaciones Azucareras

## Introducción

La dextrana, polímero de glucosa producido por el Leuconostoc mesenteroides, ha incrementado su presencia en los productos del central azucarero a partir de la creciente popularidad de la combinada cañera /1/. Este polisacárido también se forma durante la producción, llega hasta el azúcar crudo y provoca varios problemas en el proceso de refinación. Con el aumento del contenido de dextrana se asocian la caída en la productividad de la fábrica por el empeoramiento de la filtración de los licores /2/, quizás la deformación de los cristales con disminución de la pureza del azúcar refinado /3/ y dificultades que confronta el consumidor de este producto /4/.

Se presentan serios obstáculos para disminuir el nivel de dextrana en los licores de refinación. En efecto, procesos tales como afinación, fosfatación, carbonatación, decoloración con carbones o resinas de intercambio iónico y cris-

talización no son suficientes para eliminar esta impureza /4/. La forma aparentemente más efectiva, de erradicar la causa del problema o sea, eliminar la contaminación microbiana, por ejemplo con productos químicos específicos, antes de que se forme la dextrana en cantidad significativa, se ve dificultada por la intermitencia de las adiciones o por la posibilidad de adaptación del microorganismo si se aplica continuamente /5/.

Una de las soluciones más viables en la actualidad es el uso de la dextranasa, enzima que cataliza la descomposición de la dextrana. No obstante también tiene limitaciones para su utilización óptima, porque los mejores resultados se obtienen aplicándola a soluciones entre 30 y 35 °Bx y a pH de 5,5; combinación no natural en parte alguna del proceso de refinación. Y aunque la dextranasa puede usarse en condiciones alejadas del punto óptimo, se requiere entonces gastar una elevada cantidad del producto /6/.

Durante la prueba industrial del nuevo método de refinación de

Presentado el 29-5-85

© Universidad de Oriente

azúcar con aplicación de aminas cuaternarias, se notó una sensible mejoría en la filtrabilidad del licor /7/. Es decir, se observó un mejoramiento en la remoción de impurezas que afectan la filtración. Por esta razón se decidió realizar una serie de trabajos para definir cuáles de esos no azúcares se remueven y precisar cómo esto se corresponde con la variación de la filtrabilidad.

El objetivo del presente trabajo fue estudiar comparativamente el efecto que la fosfatación tradicional y el método que emplea aminas cuaternarias ejercen sobre la disminución del nivel de dextrana y relacionarlo con la variación de la filtrabilidad del licor clarificado.

## Parte Experimental

Las investigaciones se llevaron a cabo con azúcares destinados a la refinación en los centrales "C. Cienfuegos" y "M. Martínez Prieto", preparando los licores a 65 ° Bx.

La fosflotación se realizó adicionando al licor, ácido fosfórico al 4 % en cantidades correspondientes a las concentraciones de  $P_2O_5$  entre cero y 600 ppm con respecto a la sustancia seca. Después de neutralizar el ácido con lechada de cal, el licor se aereó por medio de una fuerte agitación. Luego se le añadió a cada muestra una dosis constante de 10 ppm/ss de solución 0,1 % de poliacrilamida AT-3000, mezclando con suavidad para

evitar romper las largas cadenas estructurales de este auxiliar de la floculación. La flotación de la cachaza se logró manteniendo el recipiente durante 20 minutos en un baño a 80 °C.

En la experiencia con amina cuaternaria se empleó un cloruro de dimetildialquilemonio, el Talofloc, de la firma inglesa Tate & Lyle, añadiéndolo a las muestras en solución al 1 % en cantidades correspondientes a las concentraciones entre cero y 1 200 ppm/ss. Como se hace en la industria, se combinó a continuación con ácido fosfórico equivalente a 300 ppm de  $P_2O_5$ /ss, cal suficiente para neutralizar y solución de AT-3000 en concentración de 10 ppm/ss, clarificando con el mismo procedimiento explicado para la fosflotación.

La determinación del contenido de dextrana por la técnica de Nicholson y Horsley /8/ no dio resultados confiables. La solución del problema se encontró aplicando la moderna técnica de Roberts, Clark y Godshall /9/, con alguna modificación. Después de precipitar y lavar todos los polisacáridos con alcohol, la mezcla se disuelve en agua, calentando durante 45 minutos en baño de María. La dextrana se separa de la solución por precipitación de su complejo con cobre. La cantidad de dextrana se determina por la coloración con una curva de calibración, destruyendo el complejo con ácido sulfúrico en presencia de fenol.

La filtrabilidad se investigó

usando membranas según la técnica de Sullivan /10/. Los resultados obtenidos fueron bastante confiables, puesto que estudios previos mostraron que el error del método no rebasa el 4 %.

## Resultados y Discusión

Los resultados de eliminación de dextrana por fosflotación, que se presentan en la figura 1, mostraron la limitada efectividad de este método, porque con aplicaciones de  $P_2O_5$  correspondientes a la norma febril de 300 ppm/ss, la disminución del contenido de dextrana dio aproximadamente 25 %.

En lo referente a la filtrabilidad, hubo cambios más pronunciados, como se ve en la misma figura donde se presenta la variación de su constante K. El fenómeno de empeoramiento sustancial que se detectó en el intervalo inferior a 200 ppm de  $P_2O_5$ /ss se obtuvo debido a la separación insatisfactoria de los flóculos. La constante K se reduce a partir de 200 ppm de  $P_2O_5$ /ss. Esta disminución de K está asociada a una mejoría en la filtración. A la concentración de 300 ppm de  $P_2O_5$ /ss, recomendada como norma para las refineras, el licor tratado fluyó aproximadamente a 25 % más rápido que el original. El incremento adicional de la concentración de  $P_2O_5$  continúa mejorando la filtrabilidad del licor clarificado. Hay que señalar que una limitación decisiva en contra de elevar la adición de ácido fosfórico es el hecho de

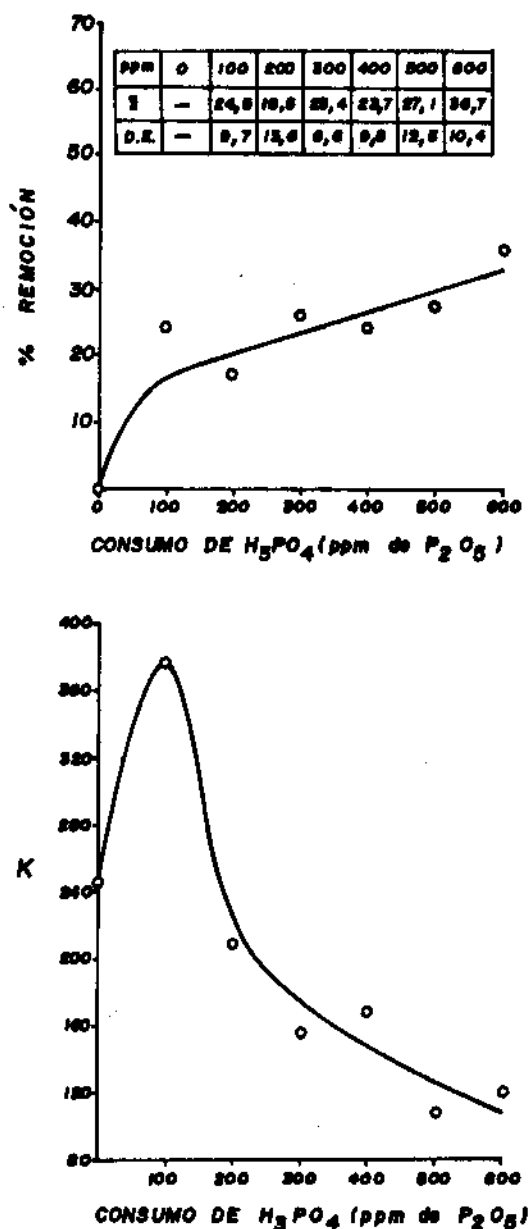


Fig.1 Remoción de dextrana y variación de la filtrabilidad con tratamiento de fosfatación en combinación con floculante de poliacrilamida

que con ese consumo elevado se dificulta la separación del voluminoso precipitado obtenido y crecen las pérdidas de sacarosa en la cachaza.

La incorporación del Talofloc al procedimiento de clarificación, combinándolo con la adición recomendada de ácido fosfórico, cal y poliacrilamida, brindó, como se aprecia en la figura 2, un aumento de la filtrabilidad que rebasó el 50 % respecto al licor original a partir de la concentración de Talofloc correspondiente a 300 ppm/ss. Además, es de señalar que el mejoramiento de la filtración fue muy estable desde las primeras ediciones, superando en todo el intervalo de trabajo la alcanzada por la fosfatación sola a la concentración normal de 300 ppm de  $P_2O_5$ /ss. Se observó un ligero aumento de la remoción de dextrana, cuya magnitud no basta para explicar el evidente cambio positivo en el carácter de la filtración.

Este hecho fortalece la explicación del mejoramiento en la filtrabilidad de los licores clarificados con aminas cuaternarias, en combinación con fosfatación, sobre la base, principalmente, de la acción de este procedimiento sobre algunos grupos de colorantes de alto peso molecular y almidones, con la efectiva remoción de los cuales disminuye la viscosidad, como fue establecido en trabajos anteriores /11, 12/.

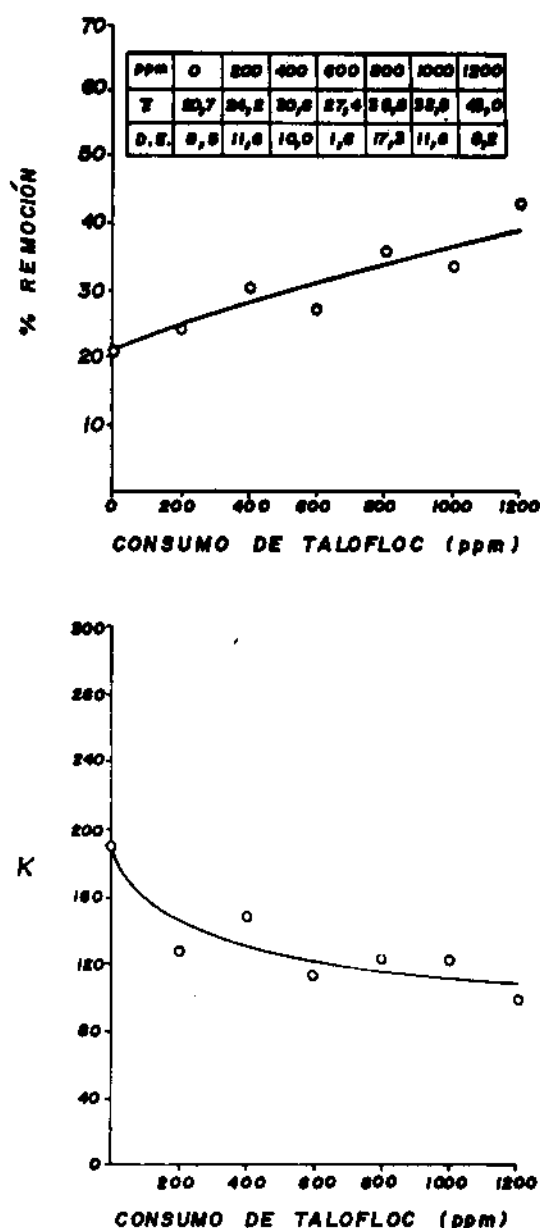


Fig.2 Remoción de dextrana y mejoramiento de la filtrabilidad con tratamiento de talofloc en combinación con fosfatación y floculante de poliacrilamida

## Conclusiones

La incorporación de la amina cuaternaria al proceso de la floculación combinado con floculante de poliacrilamida no ofrece un sustancial incremento en la remoción de dextrana y es insuficiente para explicar el notable mejoramiento en la filtrabilidad del licor clarificado por el nuevo procedimiento.

## Bibliografía

1. IRVINE, J.E.: "Orígenes del campo de dextrana y otras sustancias que afectan la cristalización de la sacarosa", Boletín ATAC, Año III, 1, 2-8, 1982.
2. PRIESTER, R.: "Dextranas en el azúcar crudo: punto de vista del refinador", Boletín ATAC, Año III, 1, 12-14, 1982.
3. SUTHERLAND, D.N.: "Dextran and crystal elongated", ISJ, 70, 355-358, 1968.
4. VANE, G.W.: "Problemas que surgen con la presencia de dextrana en los productos azucarados", Boletín ATAC, Año III, 1, 15-18, 1982.
5. RODRIGUEZ, O., J. LODOS, X. MENESSES: "Desinfección de jugos azucarados con ultrasonido", ATAC, 3, 29-34, 1984.
6. "Hechos y opiniones acerca de la dextranasa", ATAC, 4/5/6, p. 37, 1983.
7. CHOPIK, V.V., E. GONZALEZ, A. FARIÑAS, et al.: "Aplicación de agentes tensioactivos para refinación de azúcar crudo en el "Arquímides Colina Antúnez", Cuba Azúcar, 53-59, enero-marzo, 1984.
8. KEMERY, J.B. LEE, V.C. MAHONEY: "Improvements in the dextran assay cane sugar materials", International Sugar Journal, 71, 230-233, 1969.
9. ROBERTS, E.J., M.A. CLARK, M.A. GODS-HALL: "The analysis of dextran in sugar production", Proc. of the XVIII Congress of the ISSCT, 4, 105-126, 1983.
10. SULLIVAN, J.P.: "Filterability tests using Millipore filters", Proc. of the 1970 Tech. Sess. Cane Sugar Refining, 1970, 49-60.
11. CHOPIK, V.V., E. GONZALEZ: "Refinación de azúcar con cloruro de dimetildialquilamonio", Memorias 44 Congreso ATAC, Posters Industria, 1984, 372-383.
12. FARIÑAS, A., V.V. CHOPIK: "Remoción de almidón y mejoramiento de la filtrabilidad con métodos modernos de refinación", Memorias 44 Congreso ATAC, División Fabrica, 328-340, 1984.

# PECULIARIDADES DEL PROCESO DE LIXIVIACIÓN DE MATERIALES COMPLEJOS

G.P. Usfiugov. L. J. Fiffe

Facultad de Química Universidad de Oriente

## Introducción

En las últimas décadas, en la producción de los materiales no ferrosos, radioactivos y una serie de otros metales, aumentó considerablemente el uso de los procesos hidrometalúrgicos.

Estos procesos consisten en la extracción (lixiviación) de los metales del mineral, de concentrados, de semiproductos industriales y de desechos, al ser tratados por soluciones acuosas de reactivos químicos, con la consiguiente separación de la disolución, del metal o de su compuesto químico.

La lixiviación representa un proceso heterogéneo complejo, de la interacción de los reactivos disueltos con una sustancia sólida. La velocidad de lixiviación, o sea, la cantidad de sustancia que pasa a la disolución en unidad de tiempo, depende de muchos factores: de la concentración de reactivos de la temperatura, de la velocidad de agitación, de la superficie de fase sólida, etc.

En la literatura dedicada al análisis teórico de la cinética de lixiviación, se analizan los siguientes casos:

- como resultado de la interacción del material que se lixivía con los reactivos disueltos en agua, se forman compuestos solubles.
- como resultado de la interacción del material que se lixivía, con los reactivos disueltos en agua, se forman compuestos insolubles que recubren el producto sólido del material que se lixivía,
- se someten a la lixiviación sustancias que se encuentran en los poros del material inerte.

En el presente trabajo se hace un análisis del proceso de lixiviación, cuando al mismo tiempo con la solubilización del componente del material que nos interesa, se pasa al recubrimiento de las partículas del mineral por una capa de productos sólidos, la cual se forma como resultado de la interacción de los reactivos disueltos o el solvente con otros compuestos del mineral, que ofrece resistencia al proceso de lixiv-

Presentado el 29-5-85

© Universidad de Oriente

Revista Cubana de Química, Vol. I, No. 3, 1985



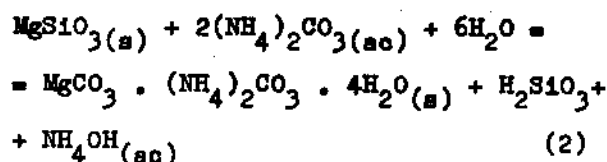
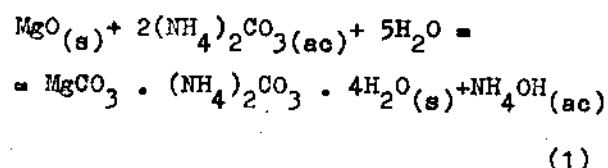
ción del componente de valor metálico.

# INTERACCION DEL COMPONENTE PRINCIPAL DEL LÍCOR LIXIVIANTE CON COMPONENTES SECUNDARIOS DEL MINERAL

Se conoce que al lixiviar minerales (u otros materiales) de composición compleja, simultáneamente con la disolución del componente de interés, se realiza su recubrimiento con capas de producto sólido que se forman como resultado de la interacción de los reactivos o del disolvente con uno de los demás componentes activos presentes en el mineral.

Por ejemplo, es conocido que al lixiviar el níquel de los minerales oxidados previamente reducido, con las soluciones carbonatoamoniacales, a la par con la disolución del níquel, tiene lugar la interacción del carbonato de amonio con los compuestos de magnesio (óxido y silicato), que están presentes en dicho mineral. Como resultado de dichas interacciones se forma carbonato de magnesio poco soluble, que se sedimenta en las paredes de los reactores en forma de costra /1/, y en la superficie de las partículas del mineral.

Estas reacciones pueden ser representadas por las siguientes ecuaciones químicas:



El análisis termodinámico /2/ demuestra que estos procesos son posibles.

De ocurrir la reacción representada por la ecuación química (2), es evidente que se separa ácido silícico en forma de geles estables, los cuales pueden empeorar la sedimentación de la pulpa a medida que continúa el tratamiento.

La capa sólida de carbonato de magnesio /3/ que se forma en la superficie de las partículas del mineral, limita el acceso de los reactivos a la superficie del níquel, disminuyendo la velocidad de su disolución /4/.

Durante la realización de procesos similares a los indicados anteriormente, pueden tener lugar dos casos:

- la capa de producto sólido que se forma es bastante porosa y no opone resistencia a la lixiviación
- la capa de producto sólido que se forma es densa y produce una resistencia considerable a la lixiviación.

En el primer caso, la formación del producto sólido prácticamente no influye en la velocidad de lixiviación. En el segundo caso, la capa del producto sólido que se forma, presenta gran resistencia a la difusión y con-

lleva a la disminución de la velocidad de lixiviación.

# MODELO CINETICO MATEMATICO DEL PROCESO DE LIXIVIACION TENIENDO EN CUENTA LOS COMPONENTES SECUNDARIOS

El modelo esquemático del proceso de lixiviación y sus especificaciones, se muestran en la figura 1.

En forma general, la velocidad de lixiviación /5/ se puede expresar como:

$$\frac{dG}{dt} = -js \quad (I)$$

donde:

G = cantidad de sustancia lixiviada en la fase sólida

t = tiempo

j = flujo de lixiviación, esto es, cantidad de sustancia lixiviada que pasa a la solución en la unidad de tiempo con la unidad de superficie de la fase sólida (velocidad específica de lixiviación).

S = superficie sobre la cual ocurre el proceso de lixiviación.

Si la reacción química prácticamente es irreversible y tiene primer orden para un régimen estacionario /5/, la expresión del flujo de lixiviación, teniendo en cuenta lo presentado en la figura 1, puede ser expresada por:

$$j = \frac{C_0}{\frac{\delta_1}{D_1} + \frac{\delta_2}{D_2} + \frac{1}{K}} \quad (II)$$

donde:

C<sub>0</sub> = concentración de los reactivos en la solución

δ<sub>1</sub> = espesor de la capa de la solución cercana a la superficie de la partícula sólida, en cuyo límite comienza a variar la concentración del reactivo en la solución

δ<sub>2</sub> = espesor de la capa del producto sólido formado en la reacción

D<sub>1</sub>D<sub>2</sub> = coeficiente de difusión del reactivo en la solución y en la capa del producto sólido formado en la reacción

K = constante de velocidad de la reacción entre los reactivos y la sustancia lixiviada.

La magnitud δ<sub>1</sub>/D<sub>1</sub> es llamada resistencia difusiva, de la misma forma que, la magnitud 1/K es llamada resistencia química /6/, considerando que en la etapa de reacción química irreversible va disminuyendo la concentración de los reactivos hasta cero.

Si la resistencia en una de las fases del proceso heterogéneo es muchas veces mayor que la de las fases restantes a otra etapa, en este caso la expresión del flujo (II) se simplifica considerablemente.

Por ejemplo, si es grande la resistencia en la capa de la solución cercana a la superficie de la partícula sólida (resistencia por difusión externa),  $\delta_1/D_1 \gg \delta_2/D_2$  y  $\delta_1/D_1 \gg 1/K$ , en ese caso:

$$j = \frac{D_1}{\delta_1} C_0 \quad (\text{III})$$

Si es grande la resistencia en la capa del producto sólido (resistencia por difusión interna).  $\delta_2/D_2 \gg \delta_1/D_1$ , y  $\delta_2/D_2 \gg 1/K$  en ese caso:

$$j = \frac{D_2}{\delta_2} C_0 \quad (\text{IV})$$

Por último, si es grande la resistencia química,  $1/K \gg \delta_1/D_1$  y  $1/K \gg \delta_2/D_2$ , en ese caso:

$$j = KC_0 \quad (\text{V})$$

De acuerdo con el modelo representado en la figura 1, el proceso de lixiviación de la sustancia A, puede incluir las siguientes etapas:

1. Traslado de los reactivos por difusión hacia la superficie de la fase sólida, a través de la capa líquida  $\delta_1$ , cercana de la superficie sólida.
2. Traslado de los reactivos, por difusión a través de la capa  $\delta_2$ , del producto sólido C.
3. Reacción química en la superficie de la sustancia A que se lixivía.
4. Traslado por difusión de los productos disueltos que se forman desde la superficie de la

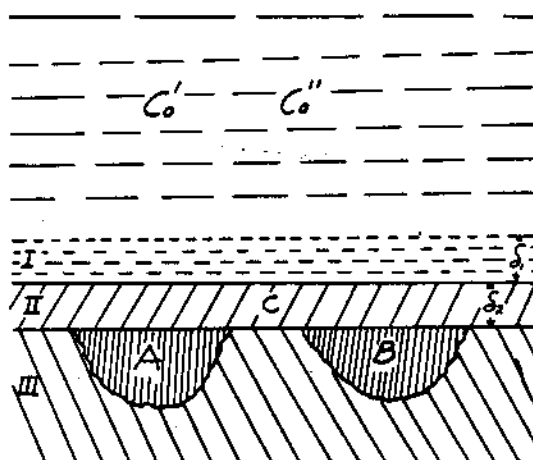


Fig.1 Modelo esquemático del proceso de lixiviación

- I. Capa de solución cerca de la superficie de la película sólida, cuyo espesor es  $\delta_1$ .
- II. Capa del producto sólido "C" que se forma como resultado de la reacción entre la sustancia B y un componente de la solución cuyo espesor es  $\delta_2$ .
- III. Parte inerte de la partícula del mineral  
 A = sustancia que se lixivía  
 C' = concentración del reactivo que interacciona con la sustancia "A" formando productos solubles.  
 C'' = concentración del reactivo que interacciona con la sustancia "B" formando el producto insoluble "C" (sólido).

reacción, a través de la capa  $\delta_2$  del producto sólido.

5. Traslado por difusión de los productos disueltos que se forman a través de la capa líquida  $\delta_1$ , cercana de la superficie sólida.

Si la capa de producto sólido C que se forma es de consistencia porosa, la misma no ejerce excesiva resistencia a la lixiviación de la sustancia A; si por el contra-

rio esta capa de producto sólido C, es de consistencia compacta, la principal resistencia a la lixivación estará concentrada en esa capa por lo que teniendo en cuenta la ecuación (IV), la expresión del flujo de lixivación se puede expresar por:

$$J_A = K \frac{D_2'}{\delta_2} C_o' \quad (VI)$$

donde:

$J_A$  = flujo de lixivación de la sustancia A

$K$  = coeficiente que considera los coeficientes estequiométricos en la ecuación de la reacción química

$D_2'$  = coeficiente de difusión de los reactivos que interaccionan con la sustancia A en la capa de producto sólido C.

Ahora bien, considerando el modelo de la figura 1, pero teniendo en cuenta el proceso de formación de la capa de producto sólido C, el mismo puede presentar las siguientes fases:

1. Traslado por difusión del reactivo hacia la superficie de la fase sólida, a través de la capa líquida  $\delta_1$ , cercana a la superficie.
2. Traslado por difusión del reactivo a través de la capa  $\delta_2$  del producto sólido C.
3. Reacción química sobre la superficie de la sustancia B, formándose el producto sólido C.

4. Traslado de la sustancia C que se forma, hacia los sectores cercanos de la superficie de la partícula del mineral o hacia la superficie de otras partículas que se encuentran en el sistema.

Así tenemos, que en dependencia de cuál de las tres primeras fases posea mayor resistencia, la expresión para la velocidad de formación del producto sólido C, considerando las expresiones (I, III, IV, V), viene expresada por:

$$\frac{dG_c}{dt} = K_1 \frac{D_1''}{\delta_1} C_o'' S_B \quad (VII)$$

para la resistencia por difusión externa,

$$\frac{dG_c}{dt} = K_1 \frac{D_2''}{\delta_2} C_o'' S_B \quad (VIII)$$

por la resistencia por difusión interna

$$\frac{dG_c}{dt} = K_1 K_2 C_o'' S_B \quad (IX)$$

por la resistencia química.

En las expresiones VII, VIII, IX, se han tomado las siguientes denominaciones

- $G_c$  : masa de producto sólido C
- $K_1$  : coeficiente que considera los coeficientes estequiométricos en la ecuación de la reacción química
- $D_1''$ ,  $D_2''$ : coeficiente de difusión del reactivo que interacciona con la sustancia B, tanto en la solución, como en la capa de producto sólido C

$K_2$  : constante de velocidad de la reacción química que se efectúa entre el reactivo y la sustancia B

$S_B$  : superficie sobre la cual tiene lugar la reacción química entre la sustancia B y el reactivo.

El traslado de la sustancia C, hacia los sectores vecinos de la superficie de la partícula o hacia la superficie de otras partículas, constituye un complejo proceso físico-químico y puede verificarse tanto como difusión de las moléculas o iones por la superficie de las partículas, como a través de la solución o consecuencia de la recristalización /5/.

Evidentemente, en el caso general, la velocidad de traslado del producto que se forma hacia los sectores vecinos de las superficies de las partículas del mineral debe retardarse con respecto a la velocidad de su formación, como resultado del cual, el grosor de la capa de producto sólido formado, no será el mismo para todos los sectores de la superficie de las partículas del mineral; no obstante, para simplificar el modelo matemático del proceso, en el presente trabajo se asume que el producto sólido C que se forma como resultado de la cristalización, se distribuye uniformemente por la superficie de todas las partículas.

En este caso, el grosor de la capa  $\delta_2$  debe aumentar proporcionalmente al aumento de la masa del producto sólido que se forma; es

decir, podemos escribir que:

$$\frac{d\delta_2}{dt} = \frac{dG_c}{dt} \cdot \frac{1}{dc S} \quad (X)$$

donde:

$dc$  : densidad del producto sólido C

$S$  : superficie de todas las partículas sólidas que se encuentran en la solución.

Con la resolución conjunta de la ecuación (X) y las ecuaciones (VII, VIII, IX), tenemos:

$$\frac{d\delta_2}{dt} = K_1 \frac{D_1''}{\delta_1} \cdot \frac{Co'' S_B}{dc S} \quad (XI)$$

$$\frac{d\delta_2}{dt} = K_1 \frac{D_2''}{\delta_2} \cdot \frac{Co'' S_B}{dc S} \quad (XII)$$

$$\frac{d\delta_2}{dt} = K_1 K_2 \frac{Co'' S_B}{dc S} \quad (XIII)$$

Rearreglando las expresiones anteriores e integrando entre  $(0, \delta_2)$  y  $(0, t)$ , obtenemos los siguientes sistemas de ecuaciones:

$$\delta_2 = K_1 \frac{D_1''}{\delta_1} \cdot \frac{Co'' S_B}{dc S} t \quad (XIV)$$

$$\delta_2 = \sqrt{\frac{2 K_1 D_2'' Co'' S_B t}{dc S}} \quad (XV)$$

$$\delta_2 = K_1 K_2 \frac{Co'' S_B}{dc S} t \quad (XVI)$$

Así tenemos que, combinando la ecuación (VI), con las ecuaciones (XIV, XV, y XVI) obtenemos los siguientes sistemas de ecuaciones

$$j_A = \frac{K_2}{K_1} \cdot \frac{D_2'}{D_1''} \cdot \delta_1 \frac{Co' dc S}{Co'' S_B t} \quad (XVII)$$

$$j_A = \frac{K D_2' Co' \sqrt{dc S}}{\sqrt{2K_1 D_2'' Co'' S_B t}} \quad (XVIII)$$

$$j_A = \frac{K}{K_1 K_2} \cdot D_2' \frac{Co' dc S}{Co'' S_B t} \quad (XIX)$$

Si el proceso de lixiviación se realiza a temperatura constante y con un número constante de revoluciones en el agitador, las magnitudes  $D_1''$ ,  $D_2'$ ,  $D_2''$  y  $\delta_1$ , pueden tomarse como constante /7/, por lo cual unificando todas las magnitudes constantes en una sola, los sistemas de ecuaciones (XVII, XVIII, XIX) se pueden expresar en forma general como:

$$j_A = K \frac{Co' S}{Co'' S_B t} \quad (XX)$$

$$j_A = K \frac{Co' S^{1/2}}{Co'' S_B t} \quad (XXI)$$

$$j_A = K \frac{Co' S}{Co'' S_B t} \quad (XXII)$$

#### ANÁLISIS DEL MODELO CINÉTICO MATEMÁTICO PROPUESTO

Como se observa, en las ecuaciones obtenidas (XX, XXI, XXII) al lixiviar la sustancia A partiendo de materiales de composición compleja que contiene también la sustancia activa B, la cual al interaccionar con los componentes de la solución forman un producto sólido que cubre con una capa la superficie del material que se lixivía, el flujo de lixiviación de la sustancia A depende de la

concentración de los reactivos, de la superficie sobre la cual ocurre la interacción de la sustancia B con los componentes de la solución, depende de la superficie total de las partículas que se encuentran en el sistema y del tiempo de lixiviación.

El incremento de la concentración del reactivo que interacciona con la sustancia A y de la superficie total de todas las partículas que se encuentran en el sistema, favorece el incremento del flujo de lixiviación. Por el contrario, el aumento de la concentración del reactivo que interacciona con la sustancia B y el aumento de la superficie sobre la que tiene lugar la reacción entre el reactivo dado y la sustancia B, reduce el flujo de lixiviación de la sustancia A.

Por último, el flujo de lixiviación de la sustancia A, también disminuye con el tiempo.

Las dependencias obtenidas, en una serie de casos pueden ser utilizadas para determinar las condiciones óptimas de la lixiviación de materiales de composición compleja.

Las películas de sustancia sólida que se forman sobre las partículas de sustancias lixiviables son muy delgadas (finas) y frecuentemente no pueden ser detectadas directamente por medio de los métodos comunes de investigación; por ello, al hallar experimentalmente dependencias semejantes a las indicadas anteriormente

puede servir de método para detectar la formación de delgadas películas sólidas sobre las partículas del material lixiviado, las cuales pueden originar una notable resistencia por difusión interna.

Si sobre la superficie de la sustancia B, se forma una capa de producto sólido de constitución porosa, la dependencia del flujo de lixiviación de la sustancia A, respecto a los parámetros enumerados con anterioridad tienen igual carácter, independientemente de lo cual es la resistencia que prevalece causada por la formación del producto sólido, la difusión externa o la química, lo cual está determinado por el carácter idéntico de las ecuaciones XX y XXII.

Por el contrario, si sobre la superficie de la sustancia B se forma una capa de producto sólido de constitución compacta, la dependencia entre el flujo de lixiviación y los parámetros enumerados presentan un carácter algo distinto, tal como se observa en la ecuación XXI.

Los modelos cinéticos matemáticos propuestos ofrecen mayor información a los conocidos, ya que no sólo pueden ser utilizados para analizar el proceso de la lixiviación de la sustancia que se solubiliza en los reactivos /8, 9/, sino que permite analizar a la vez el flujo de lixiviación de la sustancia que se solubiliza, y la de la sustancia activa que al interactuar con productos lixiviantes

puede formar compuestos insolubles, lo cual ocurre al lixiviar minerales de composición compleja.

## Conclusiones

1. Del análisis teórico en la interacción de materiales de composición compleja con licores lixiviantes, se demuestra que se pueden formar productos sólidos de constitución porosa o de constitución compacta.
2. Se proponen tres modelos cinéticos matemáticos, a través de los cuales puede ser analizado el flujo de lixiviación del componente principal de materiales de composición compleja, y además el efecto que causa la interacción de la sustancia activa con el licor lixiviente.
3. Estas dependencias pueden ser utilizadas para determinar el carácter del producto sólido que se forma como consecuencia de la interacción de sustancias activas presentes en el material de composición compleja con los componentes del licor lixiviente.

## Bibliografía

1. ALEPUZ, H.: Trabajo presentado en el Primer Fórum de Lateritas, 1972, La Habana, Cuba.
2. ALNEK, R., K. SCHLYTES: Acta Chem. Scand. pp. 1327-1330, V. 22, No. 4, 1968.
3. GARCIA, J., L.J. FIFTE: Tecnología Química, pp. 45-54, Año VI, No. 1, 1985.



4. USTIUGOV, G.P. y col.: Revista Científica de la Universidad de Oriente, pp. 63-65, Año II, No. 2, 1978.
5. ZELIKMAN, A.M. y col.: Teoría de Procesos Hidrometalúrgicos, p. 117, Editorial Metalurgia, Moscú, 1975.
6. FRANK - KAMINESTI, D.A.: Difusión en cinética química, p. 491. Editorial Ciencias, Moscú, 1967.
7. BOBAT, V.F., I. LASH: "Novie protsis Metalurgii Nikelia i Kobalta". Metallurgia, p. 252, Moscú, 1976.
8. HAN, K.N.: Journal of Hydrometallurgy, 1981, 6, 227-238.
9. GRANDA, O., L.J. FIFFE: Revista Cubana de Química, 1985, Vol. 1, No. 1.

# INFLUENCIA DE LA COMPOSICIÓN DE LA FASE GASEOSA EN EL PROCESO DE EVAPORACIÓN DE MUESTRAS EN HORNO DE GRAFITO PARA ABSORCIÓN ATÓMICA

J. A. Fernández G.

Facultad de Química Universidad de Oriente

## Introducción

En el transcurso de los últimos 15 años, el campo de aplicación de la espectrometría de absorción atómica electrotérmica (AAET) se ha extendido apreciablemente. Este método que ha sido empleado en la determinación de numerosos elementos, en diversos objetos y materiales, ha encontrado aplicación práctica en muchas ramas de la ciencia y la producción. Tales éxitos son una consecuencia de las excelentes características analíticas del método y el alto grado de desarrollo alcanzado en la fabricación de equipos de medición.

En la misma medida en que se ha ampliado la esfera de aplicación del procedimiento electrotérmico (ET) de atomización, se ha intensificado el estudio de las causas que producen las interferencias de matriz y de otra procedencia en los hornos de grafito comerciales.

En la etapa actual de desarrollo de los atomizadores ET se observa la tendencia general de que sobre la base del perfeccionamiento de las condiciones de atomización se tratan de disminuir los límites de detección de los elementos químicos al nivel alcanzado en la cubeta de grafito.

Algunas de las limitaciones que aparecen frecuentemente en los atomizadores ET, están relacionadas con los tipos de interferencias que pueden presentarse, entre los que se encuentra la influencia de la fase gaseosa en el proceso de atomización de la muestra analizada.

Las fuentes de tales interferencias pueden estar proporcionadas por la composición de la base que provee, al descomponerse térmicamente algunos de sus compuestos, una presión parcial alta de oxígeno, halógeno u otro componente gaseoso, en la etapa de atomización del elemento analizado que disminuye la velocidad de descomposición térmica del compuesto que lo contiene. La composición del gas inerte influ-

Presentado el 29-5-85

© Universidad de Oriente

Revista Cubana de Química, Vol. I, No. 3, 1985

73

ye de forma análoga en la disminución de la velocidad de atomización y en el equilibrio de los componentes gaseosos en la atmósfera del horno.

El estudio de la influencia de la fase gaseosa en el proceso de atomización de los compuestos en los hornos de grafito, puede servir para modelar el tipo de interferencia de matriz, cuando ésta se verifica a través de la fase gaseosa, lo cual puede ser extendido a cualquier tipo de atomizador ET y a otras fuentes de atomización.

El presente trabajo está dedicado al análisis de los datos publicados en la literatura, en relación con el efecto que ocasiona la composición de la fase gaseosa, fundamentalmente la del gas protector, en la atomización de compuestos en los hornos de grafito, asimismo como la descripción de algunos procedimientos, empleados tanto para eliminar la influencia de la fase gaseosa, como para evitar las pérdidas por la evaporación de compuestos volátiles estables en las etapas de tratamiento térmico.

## Desarrollo

### Influencia de la composición del gas protector

En calidad de gas protector, con mayor frecuencia se ha empleado argón y nitrógeno. El argón es preferido al nitrógeno por ser químicamente inerte, mientras que el nitrógeno es conocido que forma monocianuros con un gran número de

elementos. Un estudio pormenorizado de la formación de tales compuestos fue realizado por L'vov y Pelieva /1, 2/. Además de lo anterior, a 2 500 K el grafito reacciona con el nitrógeno, formando diciano, que conduce a la destrucción rápida de los contactos y el tubo de grafito del atomizador.

Según lo establecido por L'vov y Ryabchuk /3/ y otros autores /4, 5/, durante el paso del argón por la cavidad interna del horno, tiene lugar la formación de compuestos oxigenados en la fase gaseosa, debido al contenido de  $O_2$ , O y OH en forma de impurezas en el gas inerte. En el trabajo /3/, se demostró que el contenido de oxígeno libre en el interior de los hornos de grafito tubulares del tipo HGA, en el proceso de calentamiento hasta 2 500°K resultaba muy superior que el de equilibrio. En detalle, durante el soplado del horno con argón, de un contenido de  $O_2$  menor  $10^{-3}$  %, la presión de oxígeno libre permanece prácticamente sin variación e igual a su contenido en el argón de partida. Esto está relacionado con la baja efectividad de interacción del oxígeno y el grafito, cuya velocidad de reacción está determinada por la difusión radial de las moléculas de  $O_2$  hacia la pared en el proceso de traslado del gas inerte de los extremos hacia el centro.

La presencia de tales componentes en la atmósfera del horno, condicionan los parámetros cinéticos del proceso de evaporación de

los compuestos oxigenados y el grado de disociación de sus compuestos gaseosos en los atomizadores ET. El contenido de  $O_2$  y  $H_2O$  en el argón, determina la dependencia con la temperatura y el tiempo de los impulsos de absorción, la velocidad de evaporación del elemento a determinar, la energía de activación ( $E_a$ ) y el factor preexponencial ( $k_0$ ) de la ecuación Arrhenius para el proceso investigado.

Las regularidades que proporciona la influencia de oxígeno y los vapores de agua, contenidos en el argón, en el proceso de atomización de óxidos de hidróxidos han sido establecidas en los trabajos /6, 7/.

La influencia de la presión parcial de oxígeno en la temperatura de aparición de diversos elementos, fue estudiada por primera vez por Byrne /8/. Sin embargo, en el trabajo anterior se consideró arbitrariamente, que la presión parcial de oxígeno era igual a  $10^{-8}$  atm. Como se ha comprobado posteriormente la  $p(O_2)$  es superior en dos o tres órdenes, además en /8/ no se consideró la influencia de la disociación térmica del oxígeno en las magnitudes calculadas.

Un aporte apreciable en la interpretación de la influencia de la fase gaseosa en la temperatura de aparición, fue introducido por la investigación realizada por L'vov y Ryabchuk /9/. En este trabajo fue elaborado un método

de estudio de los mecanismos de atomización de las sustancias en espectroscopía de AA, basado en el análisis de las velocidades absolutas del proceso. Este método se fundamenta en la comparación conjunta de los valores experimentales y calculados de la energía de activación ( $E_a$ ) y el factor preexponencial de la ecuación de Arrhenius ( $k_0$ ). El procedimiento anterior permite, con mayor seguridad, seleccionar un mecanismo de atomización entre los posibles. La aplicación de este método, con la incorporación del método dinámico de Smets para el cálculo de la  $k$  de evaporación /10/ y un procedimiento automático para el estudio experimental de los procesos termoquímicos en el horno de grafito /11/, ha permitido establecer las regularidades mencionadas en los procesos de evaporación de óxidos e hidróxidos.

El método de las velocidades absolutas permitió establecer la relación existente entre la velocidad de disociación térmica y la presión parcial de los componentes de la atmósfera del horno de grafito, es decir de  $O_2$ ,  $O$ ,  $OH$ ,  $CO$  y otros, de acuerdo con el proceso que tenga lugar. La aplicación de este procedimiento al cálculo de la temperatura de aparición demuestra que la temperatura depende de la composición de la fase gaseosa. Una de las causas que puede haber ocasionado fluctuaciones en los valores medidos y calculados de la  $T_A$  puede

haber sido la no consideración de la influencia de este factor en los trabajos /12, 13/.

Por otro lado, al contener el argón de clase superior impurezas, principalmente de oxígeno, que pueden considerarse apreciables para las condiciones de evaporación de las sustancias en AAET, siendo mayor que el liberado por los óxidos en el proceso de disociación térmica, es necesario tener en cuenta su influencia en el equilibrio de los productos moleculares gaseosos.

Este efecto tiene su mayor significado en un régimen de flujo completo y con el empleo de hornos con la superficie recubierta de pirografito, en los cuales, en mayor grado, se conserva el exceso de oxígeno y la muestra se evapora completamente desde la superficie del atomizador.

También debido a la disociación térmica de las moléculas de agua en la atmósfera del horno de grafito están presentes las cantidades significativas de radicales hidroxilos, que de forma apreciable influyen en el grado de disociación de las moléculas de tipo MOH.

El estudio de la influencia del contenido de  $O_2$  y  $H_2O$  en el argón realizado en los trabajos /6, 7/ ha dado la posibilidad de encontrar una relación lógica a la gran dispersión de los valores de  $E_g$  incluso para la atomización de un mismo elemento encontrado por varios autores.

Además, ya en los trabajos /3, 5/ se estableció que la presencia de cantidades apreciables de oxígeno y radicales hidroxilos en el argón, pueden conducir a la aparición de una curvatura en el gráfico de calibración de algunos elementos, que son propensos a formar óxidos e hidróxidos gaseosos estables.

La comprensión de la causa y el mecanismo de este efecto ha permitido elaborar y proponer procedimientos concretos para la eliminación /14, 15/ de las anomalías citadas en los gráficos de graduación.

#### Procedimientos para la evaporación de las muestras

Hace ya algunos años fueron propuestos y han alcanzado alguna difusión determinados procedimientos para eliminar la influencia de matriz y atenuar las deficiencias constructivas de los hornos de grafito comerciales.

Entre los efectos negativos proporcionados por las deficiencias citadas es necesario nombrar: las condiciones no isotérmicas de evaporación de la muestra, la formación de carburos estables, las influencias del estado de la superficie del horno y la fase gaseosa en el proceso de evaporación.

Para la eliminación de la influencia del estado de la superficie, excluir la formación de carburos metálicos y disminuir las pérdidas de la muestra anali-

zada a través de la estructura porosa de la pared del horno, al principio se recubrió la superficie interna con láminas metálicas /16/, después se propuso recubrir la superficie del horno con una capa de grafito pirolítico /17/ o sales de metales, que tienden a formar carburos estables /18/.

Muchos investigadores centraron su atención en los problemas ocasionados por la no isothermicidad que es característica de las variantes comerciales de los hornos, debido a que conlleva a consecuencias indeseables, como condensación en los contactos fríos del horno y la reevaporación de los átomos y moléculas de elemento determinado.

Como resultado de lo anterior, tiene lugar una mayor distribución de la muestra en la superficie del atomizador de grafito, que puede conducir a la penetración de una mayor cantidad de la muestra en el interior de la pared del horno, cuando ésta es porosa, y a la necesidad de emplear un régimen más intenso de calentamiento en la etapa de atomización.

En la literatura existen muchas publicaciones, dedicadas tanto al estudio del efecto /19, 20/, como a la proposición de medidas concretas para su eliminación /21/. A causa de la no isothermicidad tiene lugar una intensificación del efecto de matriz en el resultado de las determinaciones analíticas. En esta direc-

ción se han obtenido logros apreciables, empleando la descarga de impulso de condensadores con gran potencia /22/. El calentamiento rápido disminuye el tiempo de interacción de la muestra analizada con el grafito del horno, proporcionando también la disminución de las pérdidas proporcionadas por la volatilidad alta de algunos componentes, que pueden ser de interés analítico, y con ello al aumento de la sensibilidad por el crecimiento de la magnitud del pico y la señal integral de absorción. El procedimiento analizado permite también aumentar la reproducibilidad de las mediciones por el aumento de la isothermicidad del horno. En algunos trabajos se demuestra que tal medio de evaporación es efectivo para eliminar la interferencia de matriz por la evaporación de compuestos gaseosos, especialmente de cloruros.

Con el objetivo de evitar la influencia de la fase gaseosa se ha puesto gran atención al efecto de activación del carbón de la superficie del horno, mediante el empleo de oxígeno en forma de una adición al gas inerte /3/ o de carbón activo procedente de la descomposición de compuestos orgánicos. Para ello se ha introducido en el horno, junto con la solución analizada, determinados compuestos orgánicos, tales como ácido ascórbico /14/, sacarosa y EDTA /23, 24/.

El empleo de carbón activo,

obtenido por una u otra vía, influye positivamente no sólo en el proceso de atomización por un cambio en el mecanismo de reacción, sino que puede manifestarse en la difusión de los átomos del elemento determinado a través de las paredes del horno. La mayor resultatividad de este proceso será determinada por un aumento sustancial de la efectividad de atomización, que provoca la aceleración del proceso de evaporación de la muestra si no hay cambios en las condiciones de evaporación o a la disminución de la temperatura de aparición de la señal analítica si tienen lugar esos cambios.

En los últimos tiempos ha recibido una gran aplicación la plataforma y otras variantes de este procedimiento. La plataforma fue propuesta por primera vez por L'vov y Pelieva /21/, posteriormente Slavin y col. /25, 26/ han llevado a cabo investigaciones aplicadas en la dirección de sistematizar su aplicación. Otros autores han utilizado la plataforma para el análisis de diversos elementos /27, 28/.

De acuerdo con los resultados de éstos y otros trabajos, la aplicación de la plataforma para la evaporación de elementos de volatilidad alta y mediana, conlleva un mejoramiento sensible de las condiciones de atomización.

Los méritos fundamentales de la plataforma se concretan en que en este procedimiento resultan

reunidos algunos de los efectos útiles, antes presentes en otros procedimientos y se resumen en el empleo de un recubrimiento especial de la superficie del horno, en el calentamiento rápido y en la introducción de la muestra en un horno previamente calentado. De lo anterior se ha podido concluir, que la plataforma constituye un procedimiento más universal en comparación con los demás. El uso de la plataforma proporciona la posibilidad de excluir del horno las deficiencias introducidas por los atomizadores de grafito comerciales.

La plataforma permite eliminar la formación de carburos y atenuar las pérdidas del elemento debido a la difusión a través de las paredes del horno, porque la muestra se coloca en la superficie pirolítica de este evaporador. Este procedimiento acelera el proceso de calentamiento de la muestra. La velocidad de calentamiento ( $K$ ) es proporcional a  $T^4$ , siendo  $T$  - la temperatura de la pared del horno /19/. Durante el proceso se proporcionan condiciones isotérmicas de evaporación en el atomizador, la muestra situada en la superficie de la plataforma se mantiene a menor temperatura que el horno. La evaporación de la muestra ocurre hacia un medio que se encuentra a una temperatura mayor y constante; al mismo tiempo que permite aprovechar las reacciones químicas para aumentar la velocidad de evaporación debi-



do a la formación de compuestos volátiles, la mayor temperatura de la fase gaseosa proporciona la disociación completa de las moléculas evaporadas.

Hay que agregar que durante la evaporación, la muestra se localiza en un volumen menor que cuando lo hace desde la pared del horno, como resultado de lo cual la densidad de los átomos aumenta. De esta forma, el empleo de la plataforma permite aumentar la sensibilidad y la reproducibilidad analítica, y al mismo tiempo, eliminar en parte la influencia de la fase gaseosa, que ocasiona pérdidas por la formación de moléculas gaseosas en una región de temperatura, donde la disociación es menor.

La plataforma no sólo ha sido empleada en las determinaciones analíticas de diversos elementos, sino que algunas variantes de la misma sirvieron para estudiar las características físico-químicas del proceso de reducción de óxidos por el carbono en los hornos de grafito /29/.

Entre los procedimientos que se han empleado para eliminar la influencia procedente de la fase gaseosa, se encuentra la aplicación de una adición de hidrógeno al gas inerte /5, 15, 30/ en diferentes atomizadores electrotérmicos. La presencia de hidrógeno en el gas inerte introduce ventajas evidentes en el proceso de atomización, entre ellas se destacan la disminución de la tempera-

ture de atomización y el aumento del grado de disociación de los productos gaseosos moleculares, con la disminución de la absorción no selectiva. También se han dedicado algunos trabajos a establecer el papel del hidrógeno en los hornos de grafito, especialmente lo relacionado con la influencia del hidrógeno en la velocidad de atomización /31/.

Otros gases también han sido utilizados en forma de una adición al gas inerte, han proporcionado un aumento en la velocidad de atomización de una serie de elementos, en detalle el  $\text{CH}_4$  en el trabajo /17/ y otros reactivos termoquímicos de carácter halogenante /32/ como el  $\text{CCl}_4$  y  $\text{CHF}_3$ .

Los procedimientos analizados abarcan las diversas direcciones relacionadas con la influencia de la matriz, de la composición de la atmósfera del horno y de los defectos propios de los atomizadores electrotérmicos. Por eso, además de los procedimientos descritos se ha empleado también la sonda con éxito para la determinación de elementos tales como el P /33/, Ce /34/, que tienden a formar compuestos gaseosos poco disociados.

En calidad de sonda han sido empleados alambres de wolframio y una varilla fina de grafito pirolítico, las cuales se introducen en el horno, calentando previamente hasta temperatura constante. Este procedimiento también ha encontrado aplicación en la determinación de Ca, Mg, Mn y Al /35/ y en el

estudio del efecto de reducción térmica con carbono en los hornos de grafito /36/.

En la espectroscopía analítica es costumbre emplear lantano, con el objetivo de evitar la formación de iones y también como modificador de matriz. Los autores /3/ consideraron que la influencia de lantano, en el mejoramiento de las condiciones de evaporación de algunos elementos, incluye también la disminución de la concentración de oxígeno en la fase gaseosa.

Precisamente de esta forma parece posible explicar el aumento de la sensibilidad de una serie de elementos cuando se emplea lantano, por ejemplo en los trabajos /37, 38/.

En la práctica analítica también se ha extendido la aplicación de sales de W, Ta, Mo, Al, Nb y otros elementos /18, 39/. De acuerdo con la opinión más aceptada, estos elementos son propensos a formar carburos estables y se emplean para obtener un recubrimiento adicional de la superficie de la pared interna del horno, con el objetivo de disminuir la difusión por las paredes porosas del atomizador y evitar de esta forma también la formación de carburos por parte de los elementos analizados.

La presencia de cantidades apreciables de sales, además de la influencia que puedan tener en el proceso de difusión de los átomos por las paredes del horno, de-

be conducir a la disminución del contenido de oxígeno en la fase gaseosa, como resultado de la formación de moléculas en fase gaseosa de óxidos estables. Esto ha sido comprobado experimentalmente en el trabajo /14/, empleando el método de desplazamiento del gráfico de graduación desarrollado en /3/, para medir la concentración de oxígeno en la atmósfera del horno.

## Conclusiones

La consideración de la influencia de la fase gaseosa ha jugado un papel relevante en el establecimiento de las concepciones actuales sobre el mecanismo de atomización.

Se han empleado un número considerable de procedimientos para corregir algunos defectos de tipo constructivo en los hornos de grafito comerciales. Estos procedimientos han sido aplicados tanto en las determinaciones analíticas, como en las investigaciones de las características de los procesos de atomización.

En las aplicaciones analíticas, la plataforma ha recibido el mayor empleo debido a que provee condiciones de atomización más cercanas a la cubeta de grafito propuesta en calidad de primera variante de atomizador electrotérmico.

## Bibliografía

1. L'VOV, B.V., L.A. PELIEVA: Zh. Prikl. Spektroskonii, 1979, No. 2, T. 31, pp. 205-210.
2. \_\_\_\_\_: Zh. Prikl. Spektroskonii, 1979, No. 3, T. 31, pp. 395-399.
3. L'VOV, B.V., G.N. RYABCHUK: Spectrochim. Acta, 1982, v. 37B, No. 8, pp. 673-684.
4. SEDYX, E.M., Yu.I. BELYAEV, P.I. OSHEGOV: Zh. Analit. Khim., 1979, T. 34, No. 10, pp. 1984-1993.
5. RAYSON, G.D., J.A. HOLCOMBE: Anal. Chim. Acta, 1982, v. 136, pp. 249-260.
6. L'VOV, B.V., J.A. FERNANDEZ G.: Zh. Analit. Khim., 1984, T. 39, No. 2, pp. 221-231.
7. L'VOV, B.V., G.N. RYABCHUK, J.A. FERNANDEZ: Zh. Analit. Khim., 1984, T. 39, No. 7, pp. 1160-1166.
8. BYRNE, J.P.: Aust. J. Chem., 1979, v. 32, pp. 249-255.
9. L'VOV, B.V., G.N. RYABCHUK: Zh. Analit. Khim., 1981, T. 36, No. 11, pp. 2085-2096.
10. SMETS, B.: Spectrochimica Acta, 1980, v. 35B, pp. 33-42.
11. BAYUNOV, P.A., A.S. SAVIN, B.V. L'VOV: Atomic Spectroscopy, v. 3, No. 6, pp. 161-164.
12. CAMPBELL, W.C., J.M. OTTAWAY: Talanta, 1974, v. 21, pp. 837-844.
13. AGGETT, J., A.J. SPROTT: Anal. Chim. Acta, 1974, v. 72, No. 1, pp. 49-50.
14. VOLINSKII, A.B., E.M. SEDYX: Zh. Analit. Khim., 1984, T. 39, No. 7, pp. 1197-1199.
15. L'VOV, B.V., G.N. RYABCHUK, J.A. FERNANDEZ G.: Resumen XI Conferencia de Química, Santiago de Cuba, 1985, T. 2, p. 96.
16. L'VOV, B.V., L.A. PELIEVA: Zh. Analit. Khim., 1979, T. 34, No. 9, pp. 1744-1755.
17. THOMPSON, K.C., R.G. GODDEN, D.R. THOMERSON: Anal. Chim. Acta, 1975, v. 74, No. 2, pp. 289-297.
18. RANNELS, J.H., R. MERRYFIELD, H.B. FISHER: Anal. Chem., 1975, v. 47, No. 8, pp. 1258-1263.
19. L'VOV, B.V.: Spectrochim. Acta, 1978, v. 33B, pp. 153-193.
20. SLAVIN, W., S.A. MYERS, D.C. MANNING: Anal. Chim. Acta, 1980, v. 117, pp. 267-273.
21. L'VOV, B.V., L.A. PELIEVA, A.I. SHARNOPOLSKII: Zh. Prikl. Spektroskopi, 1977, No. 3, T. 27, pp. 395-399.
22. CHAKRABARTI, C.L., H.A. HAMED, C.C. WAN, W.C. LI, P.C. BERTELS, D.C. GREGOIRE: Anal. Chem., 1980, v. 52, No. 1, pp. 167-176.
23. SCHERBAKOV, V.I., Yu. I. BELYAEV, B.F. MYASOEDOV, I.N. MAROK: Zh. Analit. Khim., 1982, T. 37, No. 9, pp. 1777-1791.
24. TOMINAGA, M., Y. UMEZAKI: Anal. Chem. Acta, 1982, v. 139, pp. 279-285.
25. SLAVIN, W., D.C. MANNING, G.R. CARRICK: Atom. Spectroscopy, 1981, 1981, v. 2, No. 5, pp. 137-145.
26. SLAVIN, W., G.R. CARRICK, D.C. MANNING: Anal. Chem., 1982, v. 54, No. 4, pp. 621-624.
27. BEZUR, L., J. MARSHALL, J.M. OTTAWAY, R.F. ALDEEN: Analyst., 1983, v. 108, No. 1286, pp. 553-572.
28. ALDER, J.F., M.C.C. BOTEOREU: Anal. Chim. Acta, 1983, v. 155, pp. 199-207.
29. SAVIN, A.S.: "Efecto de la reducción térmica con carbono de óxidos en hornos de grafito para analisis por absorción atómica". Disertación, Leningrado, 1984, p. 140.
30. FRECH, W.: Anal. Chim. Acta, 1975, v. 77, pp. 43-52.

31. L'VOV, B.V., G.J.A. FERNANDEZ, G.N. RYABCHUK: Zh. Analit. Khim., 1985, T. 40.
32. KIRKBRIGHT, G.F., R.D. SNOOK: Anal. Chem., 1979, v. 51, No. 12, pp. 1938-1941.
33. L'VOV, B.V., L.A. PELIEVA: Zh. Analit. Khim., 1978, T. 33, No. 8, p. 1572-1575.
34. L'VOV, B.V., L.A. PELIEVA: Zh. Analit. Khim., 1979, T. 34, No. 9, pp. 1744-1755.
35. MANNING, D.C., W. SLAVIN: Pittsburgh Conf. de Química Analítica y Espectroscopía Aplicada (marzo 1980). Resumen, No. 598.
36. L'VOV, B.V., E.A. NORMAN: Resumen Conf. Métodos Modernos de Análisis Espectral y su aplicación, Tambov, 1983, p. 20.
37. JOHANSSON, K., W. FRECH, A. CEDERGREEN: Anal. Chim. Acta, 1977, v. 94, No. 2, pp. 245-256.
38. SIRE, J., I.A. COLLINS: Spectrochim. Acta, 1978, v. 33B, No. 1-2, pp. 31-45.
39. ORTNER, H.M., E. KANTUSCHER: Talanta, 1975, v. 22, No. 7. pp. 581-586.

# DETERMINACIÓN POLAROGRAFICA Y COLORIMÉTRICA DE TITANIO EN ARENAS DESTINADAS A LA CONSTRUCCIÓN

J. Alpízar, A. Morúa

Facultad de Química Universidad de La Habana  
Empresa de Investigaciones Aplicadas No. 2 MICONS

## Introducción

El acelerado desarrollo que la industria de materiales de construcción ha experimentado y experimenta en los últimos años en nuestro país, exige el desarrollo de métodos de control de la calidad de estos materiales. En particular son de importancia los métodos analíticos instrumentales para el control de la concentración de diferentes sustancias que pueden alterar las propiedades de los mismos.

La determinación del contenido de Ti en materiales de construcción es de importancia conocida debido a la influencia que tiene la concentración de este elemento sobre las propiedades físicas de los mismos. Uno de los materiales en los que es necesario controlar el contenido de este elemento es en las arenas que se destinan a la industria de la construcción.

Las muestras de arena objeto de estudio pertenecen a un yaci-

miento localizado en zonas alledañas al Río Hondo en Piloto, Pinar del Río, el cual se encuentra en fase de investigación por el Centro Mineralógico y de Proyectos del MICONS con el objetivo de estudiar su posible utilización en la construcción.

El yacimiento estudiado está clasificado como placer o yacimiento secundario. Al terreno que comprende el yacimiento se le hicieron pozos para la toma de muestras cruzada y transversalmente.

El análisis mineralógico fue realizado en la Empresa de Geología de Pinar del Río, Santa Lucía. De los resultados obtenidos se concluye que la presencia de  $TiO_2$  en las arenas procede de dos fuentes principales: de la presencia de ilmenita y rutilo, minerales de titanio, o constituyendo impurezas dentro de otros minerales como magnetita, cromita, hornblende, circon, esfena, etc.

La presencia de  $TiO_2$  en pequeñas cantidades en los materiales de la construcción no representa perjuicio alguno. Ha sido determi-

---

Presentado el 29-5-85

© Universidad de Oriente

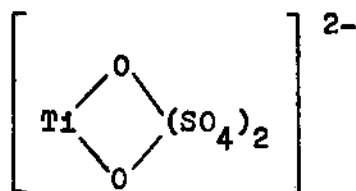
Revista Cubana de Química, Vol. I, No. 3, 1985

nado /1, 2/ que en un cemento portland la sustitución de sílice por titanio ( $TiO_2$ ) en pequeñas cantidades aumenta ligeramente la resistencia, pero que en cantidades mayores tiene lugar una disminución de la misma.

Debido a que en las arenas estudiadas existe la posibilidad de variaciones en el contenido de Ti y por otra parte es conocido que es necesario controlar el contenido de este elemento en los materiales de la construcción, se procedió a realizar un estudio comparativo sobre la posibilidad de determinar el contenido de titanio en las arenas en cuestión por dos métodos alternativos diferentes: uno espectrofotométrico y otro polarográfico.

Estos métodos permiten la detección y determinación de pequeñas concentraciones de titanio con relativa facilidad, rapidez y buena sensibilidad.

La determinación fotométrica de Ti se basa frecuentemente en la formación de un complejo coloreado con el peróxido de hidrógeno, el cual, en medio sulfúrico, tiene la estructura de un anión peróxido /3/:



Este método es útil cuando no existen en solución iones como el Fe (III), capaces de constituir interferencias.

La polarografía clásica también puede ser utilizada para determinar titanio cuantitativamente en diferentes materiales.

La reacción electroódica fundamental consiste en la reducción reversible de Ti (IV) a Ti (III) a potenciales que oscilan de -0,28 V hasta -1,48 V dependiendo de la acidez del medio y la naturaleza y concentración del electrólito soporte /4/. Las determinaciones polarográficas de titanio /4/ han sido realizadas con éxitos en conchas, minerales y aleaciones.

Tanto el método colorimétrico como el polarográfico han sido utilizados en la determinación de pequeñas concentraciones de titanio en arenas, rocas, etc.

El objetivo del presente trabajo consiste en la comparación de un método colorimétrico y uno polarográfico, para la determinación de Ti en arenas arcillosas y disponer de esta forma de dos métodos alternativos para la determinación de Ti en el material anteriormente señalado en los laboratorios de control de la industria de la construcción.

## Materiales y Métodos

El colorímetro utilizado fue un FEK-56T y el polarógrafo un Yanako modelo P-8 con módulo de corriente directa.

Los reactivos empleados fueron de calidad puros para análisis.

Para las determinaciones colorimétricas se desarrolló color según /3/ pesando 0,1 g de muestra

y calculando la concentración mediante un gráfico de calibración en un intervalo de  $0,1 \cdot 10^{-2}$  g/l hasta  $0,8 \cdot 10^{-2}$  g/l de titanio. Las cubetas empleadas fueron de 20 mm y la absorbancia se determinó usando un filtro de 382 - 417 nm.

Las determinaciones polarográficas /4/ se realizaron utilizando como electrólito soporte una solución acuosa compuesta por una mezcla de ácido tartárico 1M + sulfato de amonio 1,2M + ácido sulfúrico 0,5M. El pH de las soluciones fue de 1,1 y el potencial de media onda obtenido de -0,35V. Los polarogramas fueron obtenidos desde 0,0 hasta -0,7V. El electrodo indicador empleado fue el goteador de mercurio y el de referencia el electrodo de calomel saturado.

La eliminación física del oxígeno se realizó burbujando nitrógeno gaseoso durante 10 minutos a través de la solución en la celda. La concentración de las muestras se obtuvo por el método de edición de estándar.

La técnica operativa utilizada fue la siguiente: se pesan 0,2 g de muestra, se funden con 4 g de piro sulfato de potasio a 77 °C durante 30 minutos, el fundido se disuelve con 50 ml de ácido sulfúrico 2N. Se coprecipita el Ti con el hidróxido férrico añadiendo hidróxido de amonio 1:1 hasta pH = 8. Luego de separado por filtración el precipitado se disuelve con ácido sulfúrico 2N hasta un volumen de 100 ml en un matraz aforado (solución A).

Para la determinación colorimétrica se toman 50 ml de la solución A y se añaden 8 ml de ácido fosfórico concentrado y 5 ml de  $H_2O_2$  al 30 %. Se enrasa con agua destilada a 100 ml y se determina la absorbancia.

Para la determinación polarográfica se toman 50 ml de la solución A, se le añaden 10 ml de ácido tartárico 10 M, 10 ml de sulfato de amonio 12M y 1,4 ml de ácido sulfúrico concentrado, se enrasa con agua destilada a 100 ml y se llevan a la celda polarográfica 5 ml de esta solución.

## Resultados Experimentales y Discusión

Para la realización del presente estudio fueron seleccionadas 6 muestras de arenas arcillosas de Piloto, Pinar del Río.

A una de ellas se le realizó el análisis por sextuplicado por cada uno de los métodos estudiados. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 1.

La comparación de las medias obtenidas por ambos métodos (tabla 1) permite afirmar que no existen diferencias significativas entre ellas para un nivel de significación de 0,05. Las determinaciones se presentan en la forma que se muestra en la tabla 2.



TABLA 1

RESULTADO DE LOS ANALISIS DE LA MUESTRA No. 3 POR AMBOS METODOS

(n = 6 ;  $\alpha = 0,05$ )

TiO <sub>2</sub> , (%)	$\bar{x}$	S <sup>2</sup>	S	$\frac{t(\alpha; f)S}{\sqrt{n}}$
------------------------	-----------	----------------	---	----------------------------------

## METODO COLORIMETRICO

0,82	0,86	0,36.10 <sup>-2</sup>	0,60.10 <sup>-1</sup>	0,09
0,88				
0,92				
0,78				
0,84				
0,95				

## METODO POLAROGRAFICO

TiO <sub>2</sub> , (%)	$\bar{x}$	S <sup>2</sup>	S	$\frac{t(\alpha; f)S}{\sqrt{n}}$
------------------------	-----------	----------------	---	----------------------------------

0,84	0,86	1,89.10 <sup>-2</sup>	1,37.10 <sup>-1</sup>	0,25
0,72				
1,04				
0,71				
0,88				
1,00				

TABLA 2

TiO <sub>2</sub> , (%)	$\bar{x}$	S <sup>2</sup>	S	$\frac{t(\alpha; f)S}{\sqrt{n}}$
------------------------	-----------	----------------	---	----------------------------------

0,82	0,86	8,77.10 <sup>-3</sup>	9,41.10 <sup>-2</sup>	5,98.10 <sup>-2</sup>
0,88				
0,92				
0,78				
0,84				
0,95				
0,84				
0,72				
1,04				
0,71				
0,88				
1,00				

Fue realizado un estudio similar con seis muestras seleccionadas realizando dos determinaciones a cada una. Los resultados obtenidos fueron elaborados estadísticamente con el objetivo de comprobar la existencia o no de diferencias significativas entre las medias obtenidas, para cada muestra, por los dos métodos. En todos los casos se demostró que no existen diferencias significativas entre las medias obtenidas.

Para la comprobación de la exactitud de los resultados por los dos métodos estudiados se utilizó una muestra patrón proporcionada por el Instituto de Geología de la Academia de Ciencias de Cuba.

Esta es una roca (granito GB búlgaro) cuyo % de  $TiO_2$  reportado es  $0,35 \% \pm 0,059 \%$ . Los resultados obtenidos en las determinaciones del elemento por los dos métodos en la muestra patrón se muestran en la tabla 3.

De la tabla 3 se observa que los intervalos de error obtenidos para la muestra patrón por ambos métodos y el reportado hacen coincidir los resultados.

Con el objetivo de comparar más estrictamente los resultados obtenidos, fueron confrontadas las medias de las determinaciones en la muestra patrón, concluyéndose que no existen diferencias significativas entre ellas.

TABLA 3

RESULTADOS DE LA DETERMINACION DE TITANIO EN LA MUESTRA PATRON POR AMBOS METODOS (  $\alpha = 0,05$  ;  $n = 5$  )

$TiO_2$ , (%)	$\bar{x}$	$s^2$	S	$\frac{t(\alpha; f)^S}{\sqrt{n}}$
METODO COLORIMETRICO				
0,27	0,34	$0,39 \cdot 10^{-2}$	$0,63 \cdot 10^{-1}$	0,07
0,43				
0,33				
0,36				
0,30				
METODO POLAROGRAFICO				
0,36	0,35	$0,11 \cdot 10^{-2}$	$0,40 \cdot 10^{-1}$	0,04
0,36				
0,39				
0,32				
0,31				

TABLA 4

DETERMINACION DE TITANIO EN LA MUESTRA PATRON ( $\alpha = 0,05$ )

$TiO_2$ , %	$\bar{x}$	$S^2$	S	$\frac{t(\alpha; f)S}{\sqrt{n}}$
0,27	0,345	$2,00 \cdot 10^{-3}$	$4,50 \cdot 10^{-2}$	$3,20 \cdot 10^{-2}$
0,43				
0,33				
0,36				
0,30				
0,36				
0,36				
0,39				
0,32				
0,31	Reportado para la muestra patrón: % $TiO_2 = 0,35 \pm 0,059$			

Con los resultados de los análisis de titanio por los dos métodos en la muestra patrón, se confeccionó la tabla 4. Como se observa en esta tabla, los resultados concuerdan con el reportado para la misma.

## Conclusiones

Se presente un estudio comparativo entre un método colorimétrico y uno polarográfico para la determinación de titanio en arenas arcillosas destinadas a la construcción.

Fueron analizadas: 1 muestra por sextuplicado, 6 muestras por duplicado y un patrón por quintuplicado por ambos métodos, no encontrándose diferencias significativas ni entre las dispersiones ni entre las medias en caso alguno.

Se brindan dos métodos para la determinación de titanio en muestras de arenas arcillosas que ofrecen resultados similares.

## Bibliografía

1. LEA, F.M., D.SC. C.B.E., F.R.I.C.: Química del Cemento y el Hormigón. Ed. Arnold, Cap. IV, p. 85, London, 1960.
2. BRANT, O.: Zement, 14, 37, 1925.
3. JACKSON, M.L.: Análisis Químico de Suelos. Ed. Revolucionaria. Cap. XI, p. 425, 1970.
4. KOLTHOFF, I.M.: Textbook on Analytical Chemistry. Ed. Interscience Publisher, Part. II, vol. 5, p. 34, New York - London, 1961.

# DETERMINACIÓN EXTRACTOFOTOMÉTRICA DE COBRE (II) CON FURFURAL OXIMA

J.J. Rodríguez, G. Hernández, J.A. Silva, E. Chacón, R. Moco

Facultad de Ingeniería Química Universidad de Camagüey  
Facultad de Química Universidad de La Habana

## Introducción

Es conocido que las oximas tienen una amplia aplicación como reactivos analíticos para la determinación cuantitativa de diferentes metales debido a que éstas forman complejos estables con diferentes elementos /1/, lo que nos permite emplearlas como reactivo en la determinación de los mismos.

Es por esto que el estudio de nuevos reactivos orgánicos de este tipo es un trabajo necesario para ampliar su aplicación en las determinaciones espectrofotométricas de diferentes iones metálicos.

El objetivo del presente trabajo consiste en el estudio de la posible utilización de la furfural oxima como reactivo para la determinación de cobre (II), para lo cual se sintetizó, purificó y caracterizó la misma y se seleccionaron las condiciones óptimas de formación del complejo furfural oxima con el cobre (II) para su posterior aplicación en la determinación extractofotométrica de este elemento.

Presentado el 29-5-85

© Universidad de Oriente

## Métodos

Se sintetizó la furfural oxima /2/ a partir del furfuraldehído recién destilado con hidroxilamina en medio básico. Se recrystalizó el producto de la síntesis en alcohol comprobándose su pureza mediante cromatografía de capa delgada y se caracterizó mediante la espectroscopía infrarroja y se le determinó la temperatura de fusión. Se hizo un estudio de las condiciones óptimas para la determinación espectrofotométrica de cobre (II), seleccionándose la longitud de onda de trabajo, el pH, la cantidad de reactivo y se comprobó el cumplimiento de la ley de Lambert-Beer.

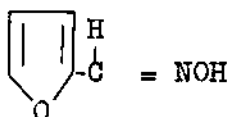
## Resultados

Una vez sintetizada la furfural oxima se recrystalizó en alcohol, se comprobó su pureza mediante la cromatografía de capa delgada y se caracterizó mediante la espectroscopía infrarroja, detectándose las bandas características que corresponden con la estructura de la furfural oxima:

$\nu_{C-H}$  870  $\text{cm}^{-1}$  ;  $\nu_{N-O}$  960  $\text{cm}^{-1}$ ;

$\nu_{C-O-H}$  1020 y 1250  $\text{cm}^{-1}$

$\nu_{C=N}$  1650  $\text{cm}^{-1}$  y  $\nu_{OH}$  3200  $\text{cm}^{-1}$



La furfural oxima forma con el cobre (II) un precipitado verde en medio acuoso el cual se extrae rápida y cuantitativamente con metil etil cetona para la posterior determinación del metal por el método extractofotométrico.

La longitud de onda óptima para el trabajo se seleccionó a partir de los espectros ultravioleta visibles de la oxima y el complejo, encontrándose tres máximos correspondientes a las longitudes de onda de 340 nm, 394 nm y 640 nm con coeficientes de extinción molar de  $1,8 \cdot 10^3$ ,  $2,1 \cdot 10^3$ ,  $1,6 \cdot 10^2$  respectivamente.

Se seleccionó el máximo de 394 nm como la longitud de onda de trabajo.

Se calculó el valor de la constante de disociación de la oxima mediante el método espectrofotométrico /3/ obteniéndose un valor de  $5,7 \cdot 10^{-11}$  mol/l.

Se estudió la influencia del pH en la formación y extracción del complejo observándose que la absorbancia se mantiene constante en el intervalo de pH entre 7,5 y 9,1 por lo que se seleccionó el pH de trabajo a 8.

Al obtener la curva de saturación se observó que era necesario un exceso de ligando de 20 veces con respecto al metal. Al aplicar el método del desplazamiento de equilibrio /4/ a estos resultados se obtuvo una composición del complejo, metal-ligando, de 1:2 y un valor de la constante de estabilidad de  $2,2 \cdot 10^{10}$ . El complejo se mantiene estable aún a las 24 horas.

Se comprobó el cumplimiento de la ley de Lambert-Beer a las tres longitudes de onda, para 340 y 396 nm hasta 20  $\mu\text{g/ml}$  y para 640 nm de 20-70  $\mu\text{g/ml}$ .

## Conclusiones

Se realizó la síntesis, purificación y caracterización de la furfural oxima, determinándose el valor de la constante de disociación.

Se seleccionaron las condiciones óptimas de trabajo para la utilización de la furfural oxima reactivo analítico para la determinación de cobre (II).

Se determinó la composición y el valor de la constante de estabilidad del complejo del cobre (II) con la furfural oxima.

## Bibliografía

1. POSHKOVA, V.M., V.M. SAVOSTINA, E.K. IVANOVA: *Okeimi.*, Izd. Nauka, MOSKVA, 7, 77.
2. HILL & SAWYER: *J. Am. Chem. Soc.*, 20, 169, 1898.
3. ALBERT, A., E.P. SORJEANT: *The Determination of Ionization Constants*. Chapman and Hall Ltd., 44, London, 1971.
4. POSHKOVA, V.M., V.I. GROMOVA: *Metodi absorcionnoi spektroskopii y analiticheskoj himii.*, Vish. Skola, Moskva, 104, 1976.

# DETERMINACION ESPECTROFOTOMÉTRICA DE PALADIO(II) CON FURILACROLEINA OXIMA

J. A. Silva, G. Hernández, J. J. Rodríguez, E. Chacón, R. Moco

Facultad de Ingeniería Química Universidad de Camagüey  
Facultad de Química Universidad de La Habana

## Introducción

Actualmente los métodos espectrofotométricos de análisis se utilizan ampliamente en la determinación de diversos elementos; sin embargo, la determinación espectrofotométrica de paladio en presencia de grandes concentraciones de elementos de transición se considera una tarea analítica compleja.

Una de las vías posibles para resolver esta dificultad consiste en la síntesis de nuevos reactivos orgánicos y el estudio de sus posibilidades como reactivos analíticos y en particular la determinación de paladio (II).

Este trabajo tiene como finalidad la síntesis, purificación y caracterización de la furilacroleína oxima y el posterior estudio de las condiciones óptimas durante la formación del complejo con paladio (II) con vista a su aplicación en la determinación espectrofotométrica de este elemento.

## Métodos Utilizados

Se sintetizó la furilacroleína oxima /1/ a partir del furfural; se recristalizó el producto de la síntesis y se comprobó su grado de pureza mediante cromatografía de capa delgada. Se caracterizó la oxima mediante la espectroscopía infrarroja y se determinó el punto de fusión. Se realizó un estudio de las condiciones óptimas para la determinación espectrofotométrica.

## Resultados

Una vez sintetizada la furilacroleína oxima y posterior a su purificación, se caracterizó la oxima mediante la espectroscopía infrarroja, detectándose las siguientes bandas características que corresponden con la estructura de la furilacroleína oxima:

$\nu_{\text{OH}} 3200 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C=N}} 1620 \text{ cm}^{-1}$ ,

$\nu_{\text{C-O-C}} 1250 \text{ y } 1020 \text{ cm}^{-1}$ ,

$\nu_{\text{N-O}} 960 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{CN}} 870 \text{ cm}^{-1}$

Presentado el 29-5-85

© Universidad de Oriente

Revista Cubana de Química, Vol. I, No. 3, 1985. 91

La longitud de onda de trabajo óptima se seleccionó a partir de los espectros correspondiendo la misma a 384 nm.

Se aplicó un método espectrofotométrico para la determinación de la constante ácida de la oxima /2/ resultando un  $pK_a = 4,97 \pm 1 \times 10^{-1}$  mol/l.

Se estudió la influencia del pH a una concentración  $1 \times 10^{-5}$  mol/l de paladio (II) y  $4 \times 10^{-5}$  de la oxima, variándose el pH entre 1,80 a 9,40 unidades de pH, los resultados mostraron que se garantiza la formación del complejo entre 3.10 a 9.4 unidades de pH. Se escogió para trabajar un pH = 4.5. El estudio de la composición del complejo se realizó obteniendo la curva de saturación que indicaba una relación molar 1:20 como mínimo para asegurar la formación total del complejo. El empleo del método de desplazamiento del equilibrio /3/ y el método de las variaciones continuas confirmaron la relación paladio-oxima de 1:2. La constante de estabilidad del complejo es de  $2,75 \times 10^9$ .

Se comprobó que el complejo es estable al menos durante 24 horas. La ley de Lambert Beer se cumple en el intervalo de 0,1 a 2  $\mu$ g/ml. Al estudiar las posibles interferencias se comprobó que en el orden del Mg no influyen los siguientes elementos:

Cu(II), Ni(II), Fe(II), y (III), Co(III), Al, Mo(VI) y Mg.

Interfieren el Pt(II) y el Ti(III). La interferencia del Pt(II) es espectral, ya que el complejo que forma con la oxima absorbe en la misma longitud de onda que el complejo con paladio (II), esta interferencia se elimina realizando las lecturas a 416 nm donde no absorbe.

La interferencia del Ti(III) está dada por el consumo de oxima por parte del elemento al formar un complejo; se puede eliminar esta interferencia con un exceso mayor de oxima.

Se aplicó esta técnica analítica a una muestra natural con contenidos conocidos de paladio (II) y platino (II) determinados con anterioridad por varios métodos /4/.

Los resultados obtenidos y la comparación con los otros métodos se muestran en las tablas 1 y 2. El tratamiento estadístico confirmó que no existen diferencias significativas entre ellos.

## Conclusiones

Se realizó la síntesis, purificación y caracterización de la furilacroleína oxima y se determinó el valor de la constante de disociación.

Se estudiaron las condiciones óptimas de trabajo para la utilización de la oxima como reactivo analítico para la determinación de paladio (II).

Se determinó la composición del complejo y la constante de estabi-



TABLA 1  
TRATAMIENTO ESTADISTICO DE LOS RESULTADOS DE LOS METODOS

	(1) Metodo Grav.	(2) FMO	(3) AFG	(4) BMO	(5) FAO
$\bar{x}$	0,95	0,98	0,96	0,97	0,93
$\pm \frac{t_{s.s}}{\sqrt{N}}$	$\pm 5,80 \times 10^{-2}$	$\pm 8,60$ $\times 10^{-2}$	$\pm 8,40$ $\times 10^{-2}$	$\pm 7,60$ $\times 10^{-2}$	$\pm 5,3$ $\times 10^{-2}$
% Sr	2,1	3,6	4,0	3,2	2,3

TABLA 2

RESULTADOS DEL CALCULO DE F (CRITERIO DE FISHER) Y DE T (CRITERIO STUDENT ) DE LOS METODOS. METODO DETERMINACION DE PALADIO (II):

1. GRAVIMETRICO, 2. FMO (FURILMONOOXIMA), 3. AFG (ALDOXIMPENILGLIOXAL), 4. BMO (BENCILMONOOXIMA), 5. FAO (FURILACROLEINAOXIMA)

Métodos Comparados	F <sub>exp</sub>	F <sub>teor</sub>	t <sub>exp</sub>	t <sub>teor</sub>
1,5	1,2	19,2	1,05	4,3
2,5	2,7	19,2	2,13	4,3
3,5	3,2	19,2	1,19	4,3
4,5	2,1	19,2	1,85	4,3

lidad, realizándose un estudio de interferencia y la eliminación de las mismas.

Se evaluó el método propuesto en una muestra natural, comperan-

do los resultados con varios métodos, no observándose diferencias significativas entre las dispersiones simples y las medidas.

## Bibliografía

1. GILMAN and WRIGHT: J. Am. Chem. Soc. 52, 416, 1930.
2. ALBERT, A., E.P. SERKOANT: The Determination of Ionization Constant. Chapman and Hall Ltd., London, 44-46, 1971.
3. PESHKOVA, V.M., H.I. GRONOVA: Metodi absorcionnoi spektroskopii V analiticheskoi Jimii., Vish. Skola, Moskva, 104-105, 1976.
4. CHACON, E.: Tesis de Candidatura: "Determinación extractofotométrica de Pt y Pd con oximas carbonílicas", Fac. de Ing. Química. U.H., Dic. 1983.

## POLIMERIZACIONES DE RADICALES ACTIVOS

C.I. Simionescu y B. Simionescu

En este trabajo se presentan consideraciones teóricas y datos experimentales que prueban la existencia de procesos de polimerización de radicales activos los cuales no han sido descritos según el modelo cinético clásico. Se discute la polimerización inducida de plasma (copolimerización), como ejemplo de polimerización de radicales libres con iniciación instantánea y sin término. Esta nueva aproximación a la síntesis de los polímeros representa una técnica única para la síntesis de polímeros y copolímeros con composiciones "entalladas", pesos moleculares (rango de peso molecular: entre  $10^6$ - $10^8$ ) y distribuciones de peso molecular estrechas. Se hace énfasis en el carácter del radical activo de este método.

INVESTIGACION DEL PETROLEO Y SUS DERIVADOS POR LOS METODOS DE RESONANCIA PARAMAGNETICA ELECTRONICA Y RESONANCIA DOBLE NUCLEAR-ELECTRONICA

Y.V. Bogachov, B.F. Alekseev, A.A. Fernandez

Se describen los métodos experimentales de la RPE y la ENDOR en el petróleo y sus derivados, y el análisis del spin hamiltoniano y los parámetros de dichos espectros, utilizando para esclarecer éstos la estructura de los complejos vanadiloporfirínicos y los radicales libres en el petróleo.

UN PROGRAMA FORTRAN PARA ANALIZAR LA ECUACION DE COPOLIMERIZACION DE KELEN-TUDOS

J. Rieumont, L.M. Armas

La ecuación de copolimerización de Kelen-Tudos fue investigada mediante un programa escrito en lenguaje Fortran IV. Fue analizada la variación de las relaciones de reactividad y el coeficiente de correlación con el parámetro ajustable. El programa permite hacer un estimado de  $r_1$  y  $r_2$ , con el error de las mismas de una forma aproximada.

## LIVING RADICAL POLYMERIZATIONS

C.I. Simionescu, B.C. Simionescu

Theoretical considerations and experimental data proving the existence of living radical polymerization processes, which are not described by the classical kinetic model, are presented. Plasma-induced polymerization (copolymerization) is discussed, as an example of free radical polymerization with instantaneous initiation and without termination.

This new approach to polymer synthesis represents a unique technique for the synthesis of polymers and copolymers with "tailored" compositions, molecular weights (within the  $10^6$  -  $10^8$  molecular weight range) and narrow molecular weight distributions. The living radical character of this method is emphasized.

RESEARCH ON PETROLEUM AND ITS DERIVATIVES THROUGH THE METHODS OF PARAMAGNETIC RESONANCE AND DOUBLE-NUCLEAR-ELECTRONIC RESONANCE

Y.V. Bogachov, B.F. Alekseev, A.A. Fernandez

The results of EPR and ENDOR experiments in petroleum are described. Analysis of spin-hamiltonian and parameters of EPR and ENDOR spectrums is used to elucidate the structure of petroleum vanadylporphyrins and to understand the nature of free radicals in petroleum.

A FORTRAN PROGRAMM TO ANALYZE THE KELEN-TUDOS COPOLYMERIZATION EQUATION

J. Rieumont, L.M. Armas

The Kelen-Tudos copolymerization equation was investigated by using a Fortran IV program. It was analyzed the change of reactivity ratios and correlation coefficient with the adjustable parameter. The program estimates  $r_1$  and  $r_2$  and their error in an approximate way.

# SINTESIS DEL TRIS (MORFOLINDITIOCARBAMATO) HIERRO (III). DISEÑO EXPERIMENTAL

M. Huertemendía

Se plantea la optimización del rendimiento del tris (morfolinditiocarbamato) hierro (III) partiendo de soluciones del ligando y de la sal de hierro (III). Se comienza de un diseño experimental fraccionario  $2^4 - 1$  para determinar las variables significativas. Las variables estudiadas son: el tipo de sal de hierro (III), el pH, la relación ligando/metál y el volumen de agua de lavado. Se discute el polinomio obtenido y se hacen recomendaciones para la continuación del trabajo.

# RESISTENCIA A LA CORROSION PICADURA DE DIFERENTES ACEROS INOXIDABLES ANTE EL JUGO DE CAÑA

Rinaldo Caro, Rubén Mondul, Remigio Quintero

En este trabajo se estudia la acción corrosiva del jugo de caña sobre tres aceros inoxidables. Los resultados muestran una alta resistencia a la corrosión generalizada en el jugo de caña para los tres aceros, motivado por la existencia de capas pasivas en la superficie de los mismos.

Los tres aceros mostraron susceptibilidad a la picadura, la presencia de titanio y molibdeno favoreció sustancialmente la resistencia a la corrosión picadura y amplió la zona pasiva de los aceros. El acero que presenta molibdeno y titanio se diferencia fundamentalmente del que sólo tiene titanio, en ser más resistente a la formación de las picaduras, presentando igual tendencia al crecimiento de las mismas.

# PINTURA A BASE DE PERCLOROVINILO PARA LA PROTECCION CONTRA LA CORROSION

N. Polianskaya, V. Otero L.

En el presente trabajo se realizó una formulación de pintura PCV-02A a base de resina de perclorovinilo soviética PSJ-IN con adición de resina alquídica para su uso en ambientes industriales.

# SYNTHESIS OF TRIS (MORPHOLINDITHIOCARBAMATE) IRON III. EXPERIMENTAL DESIGN

M. Huertemendía

It is proposed the optimization of the yield in the synthesis of the tris (morpholindithiocarbamate)iron (III) salt, employing solutions of the ligand and the iron (III) salt. A fractional factorial experiment design,  $2^4 - 1$ , is made in order to establish the significative variables. The factors taken into account are: the iron (III) salt type, pH, the ligand/metál ratio and the volume of the washing water. The obtained polynomial is discussed and recommendations to continue the work are proposed.

# RESISTANCE TO PITS OF DIFFERENT STAINLESS STEELS BECAUSE OF SUGAR CANE JUICE

R. Caro, R. Mondul, R. Quintero

Corrosive effect of cane juice on three stainless steels is studied. Results show a high resistance to general corrosion in cane juice of all the three steels, which is caused by existing passive layer in the external surface for all of them, all of the steels showed susceptibility to pitting corrosion. Resistance to pits was greatly favoured by presence of titanium and molibdenum and passive zone was wided. Steel which contains molibdenum and titanium is more resistant to pits than steel which one only contents titanium, both showing similar tendency to pits growing.

# PERCHLOROVYNIL PAINT FOR PROTECTION AGAINST CORROSION ACTION

N. Polianskaya, V. Otero

In the present paper a paint formulation PCV-02A is described based on soviet perchlorovynil PSJ-IN with addition of an alkyd for industrial environment use.

Mediante los ensayos acelerados en la cámara "Xenotest" se determinó el tipo de estabilizador más económico y efectivo para dicha pintura.

Utilizando las pruebas eléctricas se estableció la resistencia de la nueva pintura a las soluciones de los ácidos y álcalis y se hizo el análisis comparativo de su comportamiento escogiendo como patrón la pintura soviética JV-12.

Realizando los ensayos acelerados en la cámara de niebla salina se determinó que el primario adecuado para completar el sistema es el de producción nacional 90Na1 a base de resina alquídica-fenólica.

Se concluyó que la pintura PCV-02A presenta posibilidades de ser usada satisfactoriamente en ambientes industriales para lo cual debe rendir las pruebas de servicio correspondientes.

#### REMOCION DE COLOIDES Y MEJORAMIENTO DE LA FILTRABILIDAD APLICANDO AMINAS CUATERNARIAS

Vladimir V. Chopik, Alberto Fariñas

Se ha encontrado mejoramiento en la remoción de sustancias coloidales y consecuentemente en la filtrabilidad de los licores de refinería por la introducción de una amina cuaternaria en el proceso de clarificación, que incluye aplicación de la fosfatación sola y en combinación con floculantes aniónicos de poliacrilamida. Con adición de amina cuaternaria el efecto de remoción de sustancias coloidales rebasó el 40 %, lo que se expresó en un notable mejoramiento de la filtrabilidad de los licores clarificados.

#### REMOCION DE DEXTRANA Y MEJORAMIENTO DE LA FILTRABILIDAD APLICANDO AMINA CUATERNARIA

Vladimir V. Chopik, Emigdio González R.

Se aplicó una moderna técnica de determinación del nivel de dextrana en licor de azúcar, para la comparación de la eficiencia en su remoción por fosfatación en combinación con floculante de poliacrilamida sola y cuando a este procedimiento se le incorpora una amina cuaternaria. La introducción de és-

By accelerated test in XENOTEST chamber, the most effective and economic stabilizer were determined.

Using electrical test acid and alkali solutions resistance was established and a comparative behavior analysis was done using soviet paint JV-125 as a pattern.

Salt fog accelerated tests were used to conclude that national made 90Na1 primer based on an alkyd-phenolic resin, was the proper one to complete the paint scheme.

As a conclusion: PCV-02A paint shows possibilities to be used satisfactorily on industrial environment application for which the corresponding service tests must be made.

#### REMOVAL OF COLLOIDS AND IMPROVEMENT OF THE FILTRABILITY APPLYING QUATERNARY AMINES

V.V. Chopik, A. Fariñas,

It was found some improvement in the removal of colloidal substances and consequently in the filtrability of liquors of the refinery by the introduction of the quaternary amine to the process of clarification, that includes the application of phosphatation in combination with anionic floculants of polyacrylamide. With addition of quaternary amine the effect of removal of colloidal substances surpassed 40 %, that was expressed in a notable improvement of the filtrability of clarified liquors.

#### DEXTRAN REMOVAL AND IMPROVEMENT OF FILTERABILITY APPLYING QUATERNARY AMINE

V.V. Chopik, E. González R.

A modern technique of determination of the dextran level in the sugar liquor was employed to compare the efficiency of dextran removal by phosphatation combined with a polyacrylamide floculant and when a quaternary amine is incorporated to this procedure. With the amine introduction into the phosphatation process was obtained some

ta al proceso de la fosflotación ofrece algún incremento en la remoción de la dextrana, aunque menos de lo esperado e insuficiente para explicar completamente el mejoramiento en la filtrabilidad del licor clarificado que se observó.

#### PECULIARIDADES DEL PROCESO DE LIXIVIACION DE MATERIALES COMPLEJOS

G.P. Ustiugov, L.J. Piffe

En el presente trabajo se realiza un análisis teórico del proceso de lixiviación cuando al mismo tiempo de la solubilización del componente del mineral que nos interesa, se pasa al recubrimiento de las partículas del mineral con una capa de producto sólido, el cual se forma como resultado de la interacción de los reactivos disueltos con otros componentes del mineral.

En el mismo se presentan medidas cinéticas matemáticas que pueden ser utilizadas para el análisis del flujo de lixiviación; así como de constitución del producto sólido que se forma en la lixiviación de materiales complejos.

#### INFLUENCIA DE LA COMPOSICION DE LA FASE GASEOSA EN EL PROCESO DE EVAPORACION DE MUESTRAS EN HORNO DE GRAFITO PARA ABSORCION ATOMICA

José Antonio Fernández González

En el presente trabajo se analizan las publicaciones principales sobre la influencia de la fase gaseosa en el proceso de atomización de los compuestos en los atomizadores electroteréricos.

Se muestra que el cambio de la composición de la atmósfera del horno de grafito se ha reflejado en la temperatura de aparición de la señal de absorción y en las magnitudes de la energía de activación de los compuestos oxigenados.

Se resumen las aplicaciones de diversos procedimientos, empleados en los hornos de grafito para reducir las limitaciones propias de los hornos comerciales. Estos procedimientos han proporcionado una disminución de las pérdidas de la muestra, por la evaporación de compuestos volátiles poco disociados, durante

increase in the removal of the dextran; nevertheless the effect was less than the expected and insufficient to explain completely the filterability improvement of the clarified liquor that was observed.

#### PECULIARITIES OF THE LEACHING PROCESS OF COMPLEX MATERIALS

G.P. Ustiugov, L.J. Piffe

In the present research a theoretical analysis is made on the leaching process, in which at the same time of the solubilization of the component of the mineral that is of interest, the particles are covered by a solid layer which is formed as a result of the interaction of reactants solubilized with other components of the mineral.

Kinetic models are presented that can be used for the analysis of leaching flux as well as the constitution of the solid product that is formed in leaching of complex materials.

#### INFLUENCE OF COMPOSITION DURING GASEOUS PHASE ON EVAPORATION PROCESS OF SAMPLES IN GRAPHITE FURNACE FOR ATOMIC ABSORPTION

José Antonio Fernández González

In this paper the main publications on the influence of the gaseous phase in the atomization processes with electro-thermal atomizers are analyzed.

It is shown that the change of composition of the graphite furnace atmosphere is evident through the results of temperature of the absorption appearance and the activation energy magnitudes of the oxygen-containing compounds.

The applications of different procedures employed in the graphite furnace for reducing the proper limitations of commercial furnaces are summarized. Some of these procedures have found application to remove the influence of gaseous phase as well as to study the characteristic features in the atomization process.

las etapas de tratamiento térmico. Algunos de estos procedimientos también han encontrado aplicación en la eliminación de la influencia de la fase gaseosa y en el estudio de las características de los procesos de atomización.

#### DETERMINACION POLAROGRAFICA Y COLORIMETRICA DE TITANIO EN ARENAS DESTINADAS A LA CONSTRUCCION

J. Alpízar, A. Morúa

Se presentan dos métodos, uno polarográfico y otro colorimétrico, para la determinación de titanio en arenas destinadas a la construcción. Los resultados obtenidos por los dos métodos no presentan diferencias significativas. La exactitud fue valorada utilizando una muestra patrón.

#### DETERMINACION EXTRACTOFOTOMETRICA DE COBRE (II) CON FURFURAL OXIMA

J.J. Rodríguez, G. Hernández, J.A. Silva, E. Chacón, R. Mocelo

Es conocido que las oximas tienen una amplia aplicación como reactivo analítico para la determinación cuantitativa de diferentes metales debido a que éstas forman complejos estables con diferentes elementos que nos permite emplearlas como reactivo en la determinación de los mismos.

Es por esto que el estudio de nuevos reactivos orgánicos de este tipo, es un trabajo necesario para ampliar su aplicación en las determinaciones espectrofotométricas de diferentes iones metálicos.

El objetivo del presente trabajo consiste en el estudio de la posible utilización de la furfural oxima como reactivo para la determinación de cobre (II), para lo cual se sintetizó, purificó y caracterizó la misma y se seleccionaron las condiciones óptimas de formación del complejo furfural oxima con el cobre (II) para su posterior aplicación en la determinación extractofotométrica de este elemento.

#### POLAROGRAPHIC AND COLORIMETRIC DETERMINATION OF TITANIUM IN SAND FOR CONSTRUCTION WORKS

J. Alpízar, A. Morúa

Two methods, polarographic and colorimetric, are showed, for the determination of the titanium in sand for construction works. There are no significative differences between the obtained results by both methods. The accuracy was evaluated using a patron sample.

#### PHOTOMETRIC EXTRACT DETERMINATION OF COPPER (II) WITH OXIME FURFURAL

J.J. Rodríguez, G. Hernández, J.A. Silva, E. Chacón, R. Mocelo

It is known that oximes have a wide application as analytic reactants for a quantitative determination of different metals, because they form steady complexes with different elements which give us the opportunity to use them as reactants in their determination.

Because of this the study about new organic reactants of this type is necessary to amplify their application in the spectrophotometric determinations of different metallic ions.

The objective of the present work consists in the study of the possible utilization of oxime furfural as a reactant for the determination of copper (II), for this purpose was synthesized, purified and characterized and were selected the best conditions for the formation of a complex of oxime furfural with copper (II), for the posterior application in the photometric extract determination of this element.

DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE  
PALADIO (II) CON FURILACROLEINA OXIMA

J.A. Silva, G. Hernández, J.J. Rodríguez,  
E. Chacón, R. Mocelo

Actualmente los métodos espectrofotométricos de análisis se utilizan ampliamente en la determinación de diversos elementos, sin embargo la determinación espectrofotométrica de paladio en presencia de grandes concentraciones de elementos de transición se considera una tarea analítica compleja.

Una de las vías posibles para resolver esta dificultad consiste en la síntesis de nuevos reactivos orgánicos y el estudio de sus posibilidades como reactivos analíticos y en particular en la determinación de paladio (II).

Este trabajo tiene como finalidad la síntesis, purificación y caracterización de la furilacroleína oxima y el posterior estudio de las condiciones óptimas durante la formación del complejo con paladio (II) con vista a su aplicación en la determinación espectrofotométrica de este elemento.

SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF  
PALADIUM (II) WITH FURIL ACROLEIN  
OXIME

J.A. Silva, G. Hernández, J.J. Rodríguez,  
E. Chacón, R. Mocelo

Spectrophotometric methods of analysis are widely used to determine the diverse elements; however, the spectrophotometric of paladium in presence of great concentration of transition elements are considered a very difficult analytic task.

A possibility to solve it consists in the synthesis of new organic reagents and the study of its possibilities as analytic reagents and essentially in determining the paladium (II).

The principal objective of this work is the synthesis, purification and characterization of the furil acrolein oxime and the posterior study of the necessary conditions during the formation of complex with paladium and with the purpose to apply it in the spectrophotometric determination.



# Normas de Presentación de Originales

---

Para la presentación de artículos al Consejo de Redacción deben observarse las siguientes normas:

1. El artículo deberá presentarse en forma definitiva para su publicación con la autorización de la Comisión de Revisión del centro en que ha sido realizado el trabajo.

2. El volumen del artículo no debe exceder de 15 cuartillas, y para una comunicación corta de 4-5 cuartillas. Debe entregarse el original mecanografiado con cinta negra, no gris, tipos limpios, escrito sobre papel blanco, sin tachaduras ni enmiendas. Deben entregarse dos copias. No se aceptarán trabajos en papel gaceta ni en papel copia.

El texto debe escribirse en hojas de 214 x 330 mm, numeradas consecutivamente, con 30 líneas y 60 golpes de máquina por página a dos espacios, los subtítulos en mayúsculas, los epígrafes y subepígrafes con mayúscula inicial y subrayados.

Las tablas, figuras, listas de pie de figuras, nomenclatura y resumen español e inglés, deben escribirse en hoja aparte, señalándose su ubicación en el texto.

3. El artículo debe contener: título del artículo, nombres y apellidos de los autores, institución donde labora. Es deseable seguir el plan siguiente: introducción, parte experimental (reactivos, equipos y métodos de trabajo), resultados obtenidos, discusión de resultados, conclusiones, bibliografía.

4. Se debe presentar un resumen en inglés y español que no exceda de 250 palabras.

5. La bibliografía se numerará en orden consecutivo, según su aparición en el texto. La referencia en el mismo irá indicada con el número entre barras. La lista de bibliografía se ordena en la forma siguiente:

a) Para los libros se señala el apellido de los autores y sus iniciales, nombre completo del libro, edición, tomo, volumen, páginas, casa editorial, ciudad, año de la edición.

b) Para revistas, los apellidos e iniciales de los nombres de los autores separados por coma, nombre de la revista, año, volumen, número, páginas inicial y final.

6. Toda la simbolización matemática debe presentarse en forma cuidadosa, clara, mecanografiada o escrita con tinta china negra, numerada en las páginas a la izquierda, entre paréntesis.

Las letras griegas o del alfabeto cirílico, deben escribirse en forma clara, y en la lista de nomenclatura deben escribirse los nombres de las letras y símbolos.

Las fotografías y dibujos de gráficos y esquemas, en un número no mayor de 5. Las fotografías se presentarán en papel mate de alto contraste, de dimensión 8,5 x 13, 18 x 12 ó 18 x 24 cm. Los dibujos en papel alba con tinta china negra a 8 x 13, 18 x 13 ó 18 x 26 cm. En el reverso de las fotografías y dibujos se deben escribir a lápiz los apellidos de los autores, título del artículo y número de la figura, y con una flecha indicará el sentido de la figura.

En las tablas sólo se deben dar las cifras necesarias para caracterizar el método. Cada tabla debe ser mecanografiada a espacio y medio y estar titulada.

Los números o letras que acompañan a los gráficos deben ser de tamaño adecuado para que sean visibles al ser reducidos.

7. El autor debe firmar cada página garantizando así que la mecanografía reproduce exactamente el original del autor.

El original del trabajo que no reúna las condiciones anteriores se le devolverá al autor.

Cuando se envía el artículo al autor para su modificación, se dan 3 meses para su devolución a la redacción, vencido este tiempo, el artículo se considera de nueva inclusión. Cuando es enviado para su corrección no se aceptan cambios en el original. Una vez publicado el artículo el autor recibirá 10 ejemplares de la separata.

El Consejo Editorial se reserva el derecho de publicar o no el trabajo.

Los autores respetarán las normas internacionales relativas a las abreviaturas de los artículos de las publicaciones, símbolos y unidades de medidas, las cuales especificarán con claridad.

El editor se reserva el derecho de hacer las modificaciones de estilo correspondientes.

8. Los artículos y comunicaciones cortas se enviarán a:

C. Dr. María Luisa Estévez Mártir  
Patricio Lumumba s/n  
Facultad de Química  
Universidad de Oriente,  
Santiago de Cuba