

5/10/88
Dorado

Revista Cubana
de
QUÍMICA
1

MINISTERIO DE EDUCACION SUPERIOR

Vol. II. 1986

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 télex 061345 dict cu

Vol. II, No. 1, 1986

CONSEJO DE REDACCION

C.Dr. José Antonio Fernández G.	Presidente
C.Dr. María Luisa Estévez M.	Secretaria
C.Dr. Martha Sanfeliz Prieto	
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,	
redacción y corrección:	Irma Wettlin Moreno
Diseño de portada:	Eduardo Allende Ivonnet
Diseño interior y emplane:	Herminia Galán Salazar
Mecanografía:	Gisela Hernández Rodríguez

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

SOLICITUD DE SUSCRIPCION EN EL EXTRANJERO

Departamento de Información Científico-Técnica	Precio en dólares (US\$): América
Ministerio de Educación Superior	del Norte \$20. América del Sur
Calle 23 No 565, esquina F Vedado,	\$15. Europa y otros \$20
Habana-4, Plaza, Ciudad de La Habana	Cuatro números por año
Teléfono 3-6655 Télex 0511253	

Precio en Cuba \$6,00. Cuatro números por año

Precio del ejemplar \$1,50

Solicitud y giro postal a: Departamento de Selección y Adquisición
DICT Universidad de Oriente
Gaveta postal No. 5015
Santiago de Cuba

SOLICITAMOS CANJE. ON EXCHANGE BASIS

Dirija su correspondencia a: Please address correspondence to:
Departamento de Selección y Adquisición - DICT
Universidad de Oriente
Gaveta postal No. 5015. Santiago de Cuba. Cuba

Inscripta como impreso periódico en la Administración de Correos y
Telégrafos de Santiago de Cuba con el número 81625/164



Dirección de Información Científica y Técnica
Universidad de Oriente

Summary

DELIGNIFICATION EFFECT ON THE DEGREE OF POLYMERIZATION OF THE CELLULOSE PRESENT IN THE SUGAR CANE BAGASSE C. de la Guardia, S. Prieto and G. Rodríguez	3
BIS (ACETILACETONATE) DIAQUONICKEL (II) INTERACTION WITH NITROGENATED HETEROCYCLIC COMPOUNDS O. Area, V.N. Spevak and T. Guerra	9
STUDY ON THE DISTRIBUTION OF THE DEGREE OF POLYMERIZATION OF THE CELLULOSE IN THE PULP AND IN SUGAR CANE BAGASSE S. Prieto, C. de la Guardia, G. Rodríguez, M. Benítez and A. Chang	14
SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF PURAN DYOXACYCLANES D. Callejas, M. Echenique, H. Maneck, S. Maneck and H. Seeboth	22
DOUBLE ALKALINIZATION WITH BAGASSE PULP O. Quintela, J. Rodríguez and A. Chang	33
INFLUENCE OF THE POLYMERIZATION DEGREE AND THE CONTENT OF CELLULOSE AMOUNT OF VISCOSE ON ITS PROPERTIES O. Quintela and A. Chang	37
CALCULATION OF THE EVAPORATION TEMPERATURE OF THE SAMPLE COMPONENTS WITH THE ADDITION OF THE THERMOCHEMICAL AGENTS IN THE SPECTRAL ANALYSIS OF THE ATOMIC EMISSION J.A. Fernández and C.L. López	43
KINETICS AND MECHANISM OF LEACHING OF NICKEL SULFIDE FROM INDUSTRIAL USING LIQUOR WITH DIFFERENT NH_3/CO_2 RATIOS L.J. Piffe, M. Castellanos and G. Garay	56
STUDY ON SULPHONATION OF THE REPRESENTATIVE NATIONAL ISLA CRUDE OIL AT B.P. CUT 350-480 °C. I PART: OBTAINMENT OF SURFACTANTS FOR THIRD RECOVERY OF PETROLEUM M. Ares, M.N. Rodríguez and J.A. Siso	61
ADSORPTION OF MERCURY BY LOBSTER CHITOSAN C. Peniche and J.M. Nieto	74
INFLUENCE OF $\text{NiO-MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ SYSTEM ON BENZOTHIOPHEN HYDRODESULPHURATION V.M. Villalba, R. López and D. Iraola	79
REACTION OF NITROAROMATIC COMPOUNDS WITH ALCOHOLS I. 2,5-DICHLOROBENCEN REACTION WITH ISOPROPANOL J. Acevedo, V. Cala and L.M. Alfonso	85

SUMARIO

EFFECTO DE LA DESLIGNIFICACION SOBRE LA DISTRIBUCION DEL GRADO DE POLIMERIZACION DE LA CELULOSA DEL BAGAZO DE LA CAÑA DE AZUCAR C. de la Guardia, S. Prieto y G. Rodríguez	3
INTERACCION DEL BIS (ACETILACETONATO) DIACUONIQUEL (II) CON COMPUESTOS HETEROCICLICOS NITROGENADOS O. Ares, V.N. Spevak y T. Guerra	9 X
ESTUDIO DE LA DISTRIBUCION DEL GRADO DE POLIMERIZACION DE LA CELULOSA DEL BAGAZO EN EL PULPEO QUIMICO S. Prieto, C. de la Guardia, G. Rodríguez, M. Benítez y A. Chang	14
SINTESIS Y CARACTERIZACION DE DIOXACIOLANOS FURANICOS D. Callejas, M. Echenique, H. Maneck, S. Maneck y H. Seeboth	22
DOBLE ALCALINIZACION CON PULPA DE BAGAZO O. Quintela, J. Rodríguez y A. Chang	33
INFLUENCIA DEL GRADO DE POLIMERIZACION Y EL CONTENIDO DE CELULOSA DE LA VISCOSA EN SUS PROPIEDADES O. Quintela y A. Chang	37
CALCULO DE LA TEMPERATURA DE EVAPORACION DE LOS COMPONENTES DE LA MUESTRA CON LA ADICION DE AGENTES TERMOQUIMICOS EN EL ANALISIS ESPECTRAL DE EMISION ATOMICA J.A. Fernández y C.L. López	43
CINETICA Y MECANISMO DE LIXIVIACION DEL SULFURO DE NIQUEL INDUSTRIAL EMPLEANDO LICORES QUE CONTIENEN DIFERENTES RELACIONES NH_3/CO_2 L.J. Piffe, M. Castellanos y G. Garay	56
ESTUDIO DE LA SULFONACION DEL CORTE 350-480 °C DEL PETROLEO NACIONAL ISLA . PARTE I: OBTENCION DE TENSIOACTIVOS PARA RECUPERACION TERCIARIA DE PETROLEO M. Ares, M.N. Rodríguez y J.A. Siso	61
LA ADSORCION DE MERCURIO POR LA QUITOSANA DE LANGOSTA C. Peniche y J.M. Nieto	74
INFLUENCIA DE LA ESTRUCTURA DEL SISTEMA $\text{NiO-MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ EN LA HIDRODESULFURACION DEL BENZOTIOFENO V.M. Villalba, R. López y D. Iraola	79
REACCION DE COMPUESTOS NITROAROMATICOS CON ALCOHOLES. I. REACCION DE 2,5-DICLORONITROBENCENO CON ISOPROPANOL J. Acevedo, V. Cala y L.M. Alfonso	85

EFECTO DE LA DESLIGNIFICACION SOBRE LA DISTRIBUCION DEL GRADO DE POLIMERIZACION DE LA CELULOSA DEL BAGAZO DE LA CAÑA DE AZUCAR

C. DE LA GUARDIA, S. PRIETO, G. RODRIGUEZ

Instituto de Química y Biología Experimental, Academia de Ciencias de Cuba

INTRODUCCION

Desde principios de siglo se han editado numerosos artículos referentes al estudio de la distribución de los pesos moleculares de la celulosa de madera /2/.

En Cuba, el ICIDCA ha realizado diversos trabajos encaminados hacia la utilización de la celulosa obtenida del bagazo de la caña de azúcar. Por otra parte, Amaral /3/ es uno de los precursores cubanos en alcanzar conocimientos científico-técnicos sobre este polímero.

Teniendo en cuenta la importancia potencial que para nuestro país representa el empleo de la celulosa, los autores centran su atención en los estudios de caracterización químico-física de este polímero.

El objetivo del presente trabajo es el estudio de la distribución del grado de polimerización (DGP) de la celulosa del bagazo de la caña de azúcar (a través del

método de preparación de su derivado nitrado y el procedimiento de fraccionamiento por precipitación para obtener las diferentes fracciones poliméricas de estrecha variación del grado de polimerización) y analizar la incidencia de las deslignificaciones previas en el material nativo sobre este importante parámetro del material polimérico.

PARTE EXPERIMENTAL

Los reactivos fueron empleados según se expiden comercialmente, siendo todos de grado analítico con excepción de acetona y agua, que fueron bidestilados antes de usarse.

El bagazo utilizado en este trabajo provino de la variedad de caña Jaronú 60-5. Este fue primeramente molido y después tamizado. Se empleó la fracción de 500 mesh. Una vez secado se utilizó como bagazo integral.

Uno de los procedimientos de deslignificación del bagazo se realizó sobre la base de la técnica descrita por Amaral /3/ y el otro,

Presentado 5-10-85

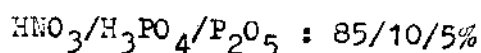
© Universidad de Oriente

Revista Cubana de Química, Vol. II, No. 1, 1986

por el método de Wise /4/ modificado. Ambas técnicas se diferencian solamente en los parámetros temperatura y tiempo. La primera se desarrolló a una temperatura de 78 °C durante 4 horas, mientras que la segunda fue a 25 °C durante 48 horas. En ambos casos se logró un 3 % de lignina en el material residual.

La caracterización analítica de las muestras de bagazo se realizó según el empleo de técnicas estandarizadas (TAPPI). El error estimado para todos los casos es menor que el 2 %.

La técnica de nitración de la celulosa del bagazo se llevó a cabo sobre la base del procedimiento de Alexander y Mitchell /5/, con el empleo de la mezcla nítrica propuesta por Poller /6/, cuya composición es:



Se comprobó el grado de sustitución en el nitrato de celulosa obtenido a través de las determinaciones del por ciento de nitrógeno según el método de Kjeldhal /7/ modificado, con un 0,3 % de error.

El fraccionamiento del derivado nitrado de la celulosa se realizó por precipitación, empleando mezclas de acetona/agua en diferentes proporciones (v/v), como agente precipitante /7/.

Las determinaciones del grado de polimerización (GP) de las diferentes fracciones poliméricas se realizaron mediante medidas visco-

simétricas a una temperatura de $25 \pm 0,01$ °C, utilizando un viscosímetro tipo Ubbelohde de capilar 0c, y acetona como disolvente.

Se empleó la ecuación de Schulz-Blaschke /7/:

$$[\eta] = \eta_{\text{red.}} \frac{1}{1 + K_{\text{sb}} \eta_{\text{sp.}}} \quad (1)$$

para calcular las viscosidades intrínsecas de las diferentes fracciones del polímero. Se determinó empíricamente la constante K_{sb} para el material considerado, encontrando la $[\eta]$ de forma clásica para la muestra de nitrato de celulosa sin fracciones (disolvente: acetona; temperatura: 25 °C) y empleando la ecuación (1). De esta manera, $K_{\text{sb}} = 0,37$. Se estimó el G.P. de cada una de las fracciones con ayuda de la ecuación siguiente según /8/:

$$[\eta] = 1,98 \text{ GP}^{0,82} \quad (2)$$

válida para el sistema nitrocelulosa-acetona, a la $T = 25$ °C.

Los resultados fueron procesados según un programa FORTRAN IV de cómputo, elaborado a tales efectos /9/, siendo corrido en una computadora CID-300.

RESULTADOS Y DISCUSION

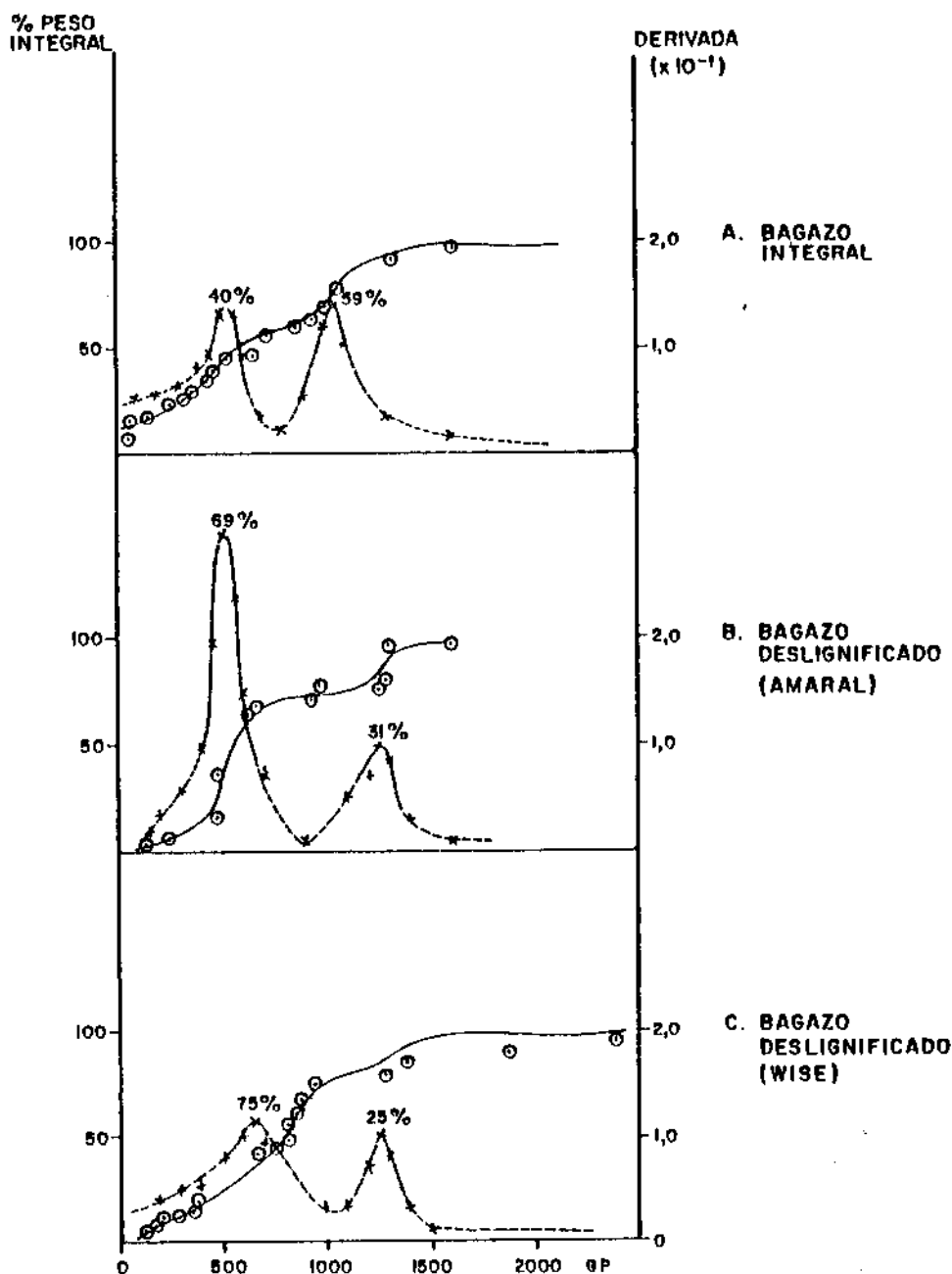
Las muestras de bagazo integral y deslignificado empleadas en este trabajo fueron caracterizadas analíticamente. Los principales resultados obtenidos se muestran en la tabla 1.

Por otra parte, el contenido de nitrógeno de la nitrocelulosa

obtenida del bagazo osciló en el intervalo de 13,6 - 13,8 % para todos los casos. Estos valores se encuentran dentro del rango aceptado en la literatura para el trinitrato de celulosa preparado para estos fines /10/.

En la figura 1 se observan las curvas de DGP de la celulosa presente en las muestras de bagazo integral y de bagazo deslignificado, según las dos técnicas consideradas; en la tabla 2 se resumen los resultados de dichas curvas.

CURVAS DE DGP DE LA CELULOSA DEL BAGAZO DE LA CAÑA DE AZÚCAR



- Fig. 1 -

Se había demostrado anteriormente /1/ que el proceso de deslignificación (método de Amaral) disminuye el \overline{GP} de la celulosa en el bagazo, en comparación con el material virgen (ver tabla 2, columna 2), lo cual demostraba que la deslignificación previa al proceso de nitración produce una degradación de las cadenas poliméricas. Esta situación también se corrobora al emplear el método de Wise para la deslignificación (ver tabla 2, columna 2).

En adición, se observa que la DGP de la celulosa (figura 1: A, B, y C) también se afecta de manera muy notable en los procesos de deslignificación. Existe una variación en la posición del máximo de mayor GP cuando se emplea el método

de Amaral y varían ambos al aplicar la técnica de Wise (ver tabla 2, columna 3). En los dos casos hay una seria afectación en el % en peso relativo de las dos fracciones principales: se reduce considerablemente la fracción cuyo máximo aparece a $GP = 1\ 350$ y aumenta la correspondiente al de menor GP (ver tabla 2, columna 4).

Estas evidencias parecen indicar que en el bagazo integral son atacadas las cadenas más cortas de la celulosa a causa de la deslignificación, pero la ruptura de las cadenas mayores es también importante, provocándose una redistribución del tamaño de las macromoléculas en la muestra polimérica, según los resultados encontrados y que muestran en la fig. 1: B y C.

TABLA 1

COMPOSICION ANALITICA DE LAS MUESTRAS DE BAGAZO INTEGRAL Y
DESLIGNIFICADO (BASE SECA)

Contenido de	Bagazo integral (%)	Bagazo deslignificado	
		(Método Amaral) (%)	(Método Wise) (%)
Celulosa	42,9	60,0	61,0
Lignina	25,0	3,0	3,0
Pentosanos	28,8	28,2	26,0

TABLA 2

RESULTADOS DE LAS CURVAS DE DGP DE LA CELULOSA EN LAS MUESTRAS DE BAGAZO INTEGRAL Y DESLIGNIFICADO

Muestra	GP	Posición de Máximos (GP)	Peso Relativo de Fracciones (%)
Bagazo	850	525	40
Integral		1 050	59
Bagazo Deslignificado	750	500	69
(Método Amaral)		1 250	31
Bagazo Deslignificado	800	650	75
(Método Wise)		1 250	25

CONCLUSIONES

Probadas dos técnicas de deslignificación del bagazo integral proveniente de la variedad de caña JARONU 60-5, se puede constatar que la realización de este procedimiento previo a la nitración del material afecta el GP y la DGP de la celulosa presentes en la muestra nativa.

BIBLIOGRAFIA

1. DE LA GUARDIA, et al.: "Establecimiento de un método para obtener la curva de distribución del grado de polimerización de la celulosa del bagazo de la caña de azúcar", Boletín de Información Científico-Técnica IQBE (en imprenta).
2. MARK, H.: Cellulose Chem. Technol., 1980, 14, 5, 569-81.
3. AMARAL, A.: Estudio comparativo de la halocelulosa del bagazo en diferentes variedades de caña. pp. 1-71, Ed. del Instituto Cubano de Investigaciones tecnológicas, La Habana, Cuba, 1959.
4. CORDERO, D., F. SAAVEDRA: Memorias de la III Jornada Científica de las BTJ y la II de los Técnicos Medios. IQBE, 1983, C62.
5. ALEXANDER, W.J., R.L. MITCHELL: Anal. Chem., 1949, 21, pp. 1497-1500.
6. POLLER, S.: Faserforsch. u. Textiltech., 1967, 18, pp. 366-72.
7. SKW PIRNA, IZP HEIDENAU, IFF TEITOW: Método de distribución del grado de polimerización de la celulosa, mediante fraccionamiento de nitratos de celulosa. Vorschrift, R.D.A., 1964.
8. PHILIPP, B., K. LENOW: Faserforsch. u. Textiltech., 1970, 21, 1, pp. 13-20.
9. PRIETO, S., R. ALVAREZ, DE LA GUARDIA, C.: Memorias de la IV Conferen-

cia Científica de Ciencias Naturales. Universidad de La Habana, enero, 1984.

10. PRIETO, S.: "Acerca de la distribución del grado de polimerización de la celulosa". Revista editada por la A.C.C., La Habana.

Se agradece a los compañeros del Proyecto Cuba 9, ICIDCA, por el suministro del bagazo integral de la variedad de caña JARONU 60-5 y muy particularmente al Lic. Francisco Saavedra la donación de la muestra de bagazo deslignificado (método de Wise).

Reseñas

CONCLUSION DE "SINTESIS DE LA VIDA CIENTIFICA DE ALVARO REYNOSO" POR MARTA SANFELIZ PRIETO (PUBLICADO EN LA RCQ No. 4, vol. I, 1985)

Durante la sesión plenaria final del Primer Fórum Nacional Azucarero (1964), se tomó el acuerdo de solicitar que se instituyera el Premio Nacional "Alvaro Reynoso" para los mejores trabajos sobre el proceso de producción azucarera. En 1973 la Asociación de Técnicos Azucareros de Cuba (ATAC), creó el premio "Alvaro Reynoso" para reconocer los aportes técnicos, agrícolas e industriales, y de los derivados de la caña de azúcar, a nuestra primera industria nacional.

De esta forma se honra la memoria de quien consagró toda su inteligencia y saber para transformar la agricultura cañera y la de otros importantes cultivos agrícolas de nuestro país.

En una parte de su discurso durante la clausura del referido Primer Fórum Nacional Azucarero, nuestro Comandante en Jefe, Fidel Castro Ruz, señaló: "Alvaro Reynoso era un hombre ilustre de verdad".

Fuente: "Selección de textos de Alvaro Reynoso" de Francisco Díaz Barreiro. Palabra de Cuba. Ed. Ciencias Sociales, La Habana, 1984.

DICTIONARY OF ORGANIC COMPOUNDS

Desde que en 1934 se publicó la primera edición del Heilbron Dictionary of Organic Compounds, se comprobó que era una de las armas más útiles para los químicos orgánicos prácticos, estudiantes, bioquímicos, farmacéuticos y todos los que de una u otra forma utilizan en su trabajo compuestos orgánicos.

La necesidad actual de un diccionario actualizado de Química Orgánica, es mayor que nunca. La literatura en este campo continúa creciendo a un ritmo desconcertante y el número de los compuestos orgánicos conocidos está por encima de los cinco millones.

En la Biblioteca de la Facultad de Química de la Universidad de Oriente se ha recibido recientemente el Dictionary of Organic Compounds, 5ta. ed., 1982, Editorial Chapman and Hall.

El diccionario consta de 5 volúmenes que incluyen las características de un total de 46 219 compuestos orgánicos y 2 suplementos con 20 006 compuestos más. Además tiene 3 índices: de nombres, fórmula molecular y el Chemical Abstract Service Registry Number Index.

Esta obra puede ser consultada por todos los interesados o solicitar las informaciones necesarias a través de los canales establecidos.

INTERACCION DEL BIS (ACETILACETONATO) DIACUONIQUEL (II) CON COMPUESTOS HETEROCICLICOS NITROGENADOS

O. AREA, V. N. SPEVAK, T. GUERRA

Universidad de La Habana

INTRODUCCION

Es conocida la síntesis en disolución de complejos mixtos de níquel (II) del tipo Ni (acac) 2 L2, con acetilacetato y diferentes ligandos monodentados, entre los cuales se encuentran compuestos heterocíclicos nitrogenados /1-4/, reportándose para dichos complejos una estructura octaédrica trans. Sin embargo, no fue posible la obtención en disolución de complejos mixtos similares con la picolina y la 2,6 -lutidina como ligandos /3/.

En el presente trabajo se estudia la interacción directa del bis (acetilacetato) diacuoníquel (II) sólido con la piridina (py), -picolina (pic) y la 2,6-lutidina (lut) en fase vapor. Los complejos obtenidos de dicha interacción se caracterizan utilizando técnicas de análisis químico elemental, mediciones magnéticas, mediciones de conductividad y espectroscopía infrarroja.

Presentado 5-10-85

© Universidad de Oriente

Revista Cubana de Química, Vol.11, No. 1, 1986

PARTE EXPERIMENTAL

Reactivos

Todos los reactivos que se utilizaron en el trabajo experimental fueron productos comerciales de calidad P.A. El bis (acetilacetato) diacuoníquel (II), empleado como complejo de partida para su interacción con los compuestos heterocíclicos, fue preparado de acuerdo con la técnica descrita en la literatura /5/ y comprobada su pureza mediante análisis químico elemental.

Procedimiento

La interacción se llevó a cabo experimentalmente, colocando una masa determinada del complejo sólido de partida Ni (H₂O)₂(acac)₂ y volúmenes suficientes de piridina, -picolina o 2,6-lutidina, en un sistema al vacío conteniendo KOH sólido y mantenido a una temperatura de 50 °C. La reacción heterogénea de sustitución del agua por los compuestos heterocíclicos nitrogenados, fue seguida mediante el cambio de coloración obser-

vado en el complejo sólido de partida (verde), y el final de la reacción se determinó cuando se alcanzó una nueva coloración uniforme y un peso constante. Los tiempos de reacción fueron de 15 a 20 horas aproximadamente.

Técnicas y equipos utilizados

Los análisis de carbono, hidrógeno y nitrógeno de los complejos obtenidos, se realizaron empleando técnicas de microanálisis orgánico. Para el análisis de níquel se siguió una técnica gravimétrica de precipitación con dimetilglioxima /6/. Los momentos magnéticos fueron determinados a una temperatura de 298 °K, utilizando una magnetobalanza de Faraday.

Para realizar las mediciones se usaron $\text{HgCo}(\text{NO}_3)_4$ y $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ como patrones, obteniéndose en ambos casos valores similares dentro del error experimental ($\pm 0,01$ MB). Las mediciones de conductividad fueron realizadas con un conductímetro Radelkis OK-102/1, empleando disoluciones de concentraciones $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ y a una temperatura de 25 °C. Los espectros IR se registraron en un espectrofotómetro SPECORD 75 IR, en el rango de 4 000 - 400 cm^{-1} , preparándose las muestras en forma de pastillas con KBr.

RESULTADOS Y DISCUSION

Las reacciones en disolución constituyen la vía comúnmente utilizada para la síntesis de toda clase de compuestos. La mayoría de

los complejos que aparecen citados en la literatura han sido obtenidos por esta vía. Sin embargo, no siempre es posible la obtención de complejos de esta manera. Por ello, en este trabajo se investigó la interacción directa entre el $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{acac})_2$ al estado sólido con la piridina y en especial, con dos de sus derivados en fase vapor, como otra posible vía para obtener complejos mixtos de níquel (II) con acetilacetato y diferentes ligandos heterocíclicos nitrogenados. Como resultado de dicha interacción es de esperar que ocurra en el complejo de partida, la sustitución del agua por los compuestos nitrogenados utilizados.

En la práctica se observó en todos los casos un cambio de coloración del sólido y un incremento en el peso del mismo, indicador de la reacción.

El color de los complejos obtenidos y los resultados del análisis químico realizado a los mismos, se reportan en la tabla 1, apreciándose una buena coincidencia entre los valores experimentales y los calculados a partir de la fórmula química propuesta para cada complejo (ver tablas al final).

Los complejos mixtos sintetizados son muy poco solubles en agua, escasamente solubles en etanol -con excepción del complejo de piridina que es más soluble- y bastante solubles en metanol, acetona y acetonitrilo; siendo el complejo de lutidina el que posee

comparativamente la menor solubilidad en dichos disolventes. Estos resultados concuerdan con las solubilidades reportadas en etanol y acetona para complejos similares con β y γ -picolina y con 2,4 ó 3,5 lutidina entre otros /3/.

Por otra parte, los bajos valores de conductividad molar (Λ_M) de todos los complejos obtenidos (tabla 2), indican que son complejos no electrólitos, lo que se corresponde con las fórmulas químicas propuestas para los mismos y también con lo señalado en la literatura /3/ para complejos de este tipo (ver tablas al final).

Todos los complejos investigados resultaron ser paramagnéticos. Los valores de sus momentos magnéticos efectivos (tabla 2), indican la presencia de dos electrones desapareados en sus correspondientes estructuras electrónicas. Dichos valores se encuentran comprendidos en el rango establecido para complejos octaédricos de níquel (II) /7/.

En los espectros I.R. de todos los complejos sintetizados se observan dos bandas intensas alrededor de los 1 590 y 1 515 cm^{-1} (tabla 3), que son características de las vibraciones de valencia C_{\dots}O y C_{\dots}C respectivamente, para el (acac) coordinado al metal a través de sus dos átomos de oxígeno. Las restantes bandas que aparecen en los espectros y que se atribuyen también al acetilacetato coordinado de esa manera, coinci-

den igualmente con lo apuntado en la literatura /1,8,9/. De los datos que se muestran en la tabla 3 se puede apreciar una ligera variación de los valores de las C_{\dots}O y C_{\dots}C para los complejos mixtos sintetizados respecto al acuo-complejo de partida. Esta variación puede ser considerada como un primer indicio de la sustitución del agua por compuestos heterocíclicos. Además, en dichos espectros se observan también tres bandas en la región comprendida de 1 060 a 1 150 cm^{-1} , asignadas a vibraciones de deformación OH del anillo heterocíclico nitrogenado. Dichas bandas están desplazadas con relación a sus posiciones en los espectros I.R. de estos compuestos heterocíclicos /10/ lo que indica que los mismos se encuentran coordinados al metal. Finalmente, la ausencia en estos espectros de la banda de absorción correspondiente a la OH del agua /11/ y que se observa en el espectro del complejo de partida en forma de una banda muy ancha e intensa que abarca aproximadamente de 3 100 a 3 600 cm^{-1} , permite confirmar la total sustitución del agua por los heterociclos nitrogenados.

CONCLUSIONES

De la interacción del bis (acetilacetato) diaacuoníquel (II) en fase sólida con la piridina, -picolina y 2,6 -lutidina en fase vapor, se obtuvieron los corres-

pondientes complejos mixtos de níquel (II) de fórmula $Ni(L)_2(acac)_2$, en la cual L representa cada uno de estos compuestos heterocíclicos nitrogenados

TABLA 1

RESULTADOS DEL ANALISIS QUIMICO DE LOS COMPLEJOS MIXTOS DE NIQUEL (II)

Complejo	Color	Análisis, % *			
		N ₁	C	H	N
$[N_1(py)_2(acac)_2]$	violeta	14,2	57,5	5,9	6,6
	claro	(14,1)	(57,9)	(5,8)	(6,7)
$[N_1(pio)_2(acac)_2]$	azul	13,0	59,1	6,4	6,5
	claro	(13,3)	(59,6)	(6,3)	(6,3)
$[N_1(lut)_2(acac)_2]$	azul	12,4	61,5	6,5	6,0
	claro	(12,5)	(61,2)	(6,8)	(5,9)

* Los valores calculados se dan entre paréntesis

TABLA 2

CONDUCTIVIDAD Y PROPIEDADES MAGNETICAS DE LOS COMPLEJOS

Complejo	Λ^M -1 . cm ² . mol. ⁻¹		μ_{eff} (M.B.)
	MEOH	AN*	
$[N_1(py)_2(acac)_2]$	21,5	8,4	2,91
$[N_1(pio)_2(acac)_2]$	3,7	2,3	3,10
$[N_1(lut)_2(acac)_2]$	14,2	6,8	2,89
ionización 1:1	100-120	120-170	

* MEOH: metanol, AN: acetonitrilo

TABLA 3

FRECUENCIAS OBSERVADAS EN LOS ESPECTROS I.R. DE LOS COMPLEJOS (cm^{-1})

Complejo	Modos de vibración						
	ν OH	ν C...O	ν C...C	δ CH			
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{acac})_2]$	3 600-3 100	1 600	1 520	-	-	-	
$[\text{Ni}(\text{py})_2(\text{acac})_2]$	-	1 590	1 515	1 150	1 075	1 060	
$[\text{Ni}(\text{pic})_2(\text{acac})_2]$	-	1 590	1 510	1 150	1 080	1 065	
$[\text{Ni}(\text{lut})_2(\text{acac})_2]$	-	1 595	1 515	1 140	1 080	1 070	

* Los valores calculados se dan entre paréntesis

BIBLIOGRAFIA

1. NAKAMOTO K., Y. MORIMOTO, A.E. MARTELL: J. Am. Chem. Soc., 1961, V. 83, pp. 4533 - 4537.
2. HASHAGEN, J.T., J.P. FACKLER: J. Am. Chem. Soc., 1965, V. 87, pp. 2821 - 2824.
3. MISRA M.K., D.V. RAMANA RAO: J. Inorganic Nucl. Chem., 1969, V. 31, pp. 3875 - 3878.
4. _____: J. Inorg. Nucl. Chem., 1972, V. 34, No. 2, pp. 782 - 784.
5. CHARLES R.G., M.A. PAWLKOWSKI: J. Phys. Chem., 1958, V. 62, No. 4, p. 440.
6. ERDEY L.: Gravimetric Analysis, pp. 384 - 386, Pergamon Press, New York, 1965.
7. FIGGIS B.N., J. LEWIS: Progress in Inorg. Chem. The Magnetic Properties of Transition Metal Complexes. V. 6, pp. 197 - 200, Interscience Publishers, New York, London, Sydney, 1964.
8. NAKAMOTO K.: Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 2nd. edition, pp. 247 - 249, Wiley Interscience, New York, London, Sidney, Toronto, 1970.
9. Colección β -Dicetonatos de metales, p. 28, Edit. Ciencia, Moscú, 1978.
10. GREEN J.H.S., W. KYNASTON, H.M. PAISLEY: Spectrochim. Acta., 1963, V. 19, pp. 549 - 564.
11. GRIGORIEF A.M.: Introducción a la espectroscopia vibracional de compuestos inorgánicos, p. 40, Edit. de la Universidad de Moscú, 1977.

ESTUDIO DE LA DISTRIBUCION DEL GRADO DE POLIMERIZACION DE LA CELULOSA DEL BAGAZO EN EL PULPEO QUIMICO

S. PRIETO, C. DE LA GUARDIA, G. RODRIGUEZ, M. BENITEZ, A. CHANG

Instituto de Química y Biología Experimental, Academia de Ciencias de Cuba

INTRODUCCION

Se sabe que la celulosa, polímero natural de la D-glucosa, es de gran importancia técnica y económica. Para muchos usos, la celulosa se convierte en derivados químicos, tales como los acetatos, xantatos, nitratos, metil y etil celulosa, así como otros éteres y ésteres.

La celulosa, al igual que otros polímeros de elevado peso molecular, es un material polidisperso que comprende un rango de pesos moleculares, y se conoce que las variaciones en la distribución de los mismos afectan las propiedades de las fibras y de las películas de celulosa regenerada, así como sus derivados /4, 5, 6/. De esta manera, las pulpas para disolver, con estrechas DGP del polímero, brindan mejores resultados en los productos elaborados /7/.

En la literatura científica /3, 8/ aparecen diferentes técnicas

de distinta complejidad y rapidez con el objetivo de determinar la DGP de la celulosa presente en pulpas y celulosas regeneradas, tanto a partir del polímero acomplejado o de sus derivados nitrato o carbonilato, fundamentalmente, pero el esfuerzo principal en esta dirección se ha dedicado al estudio de la celulosa proveniente de diferentes tipos de madera /7, 9, 10, 11/.

En nuestro laboratorio se pudo establecer con anterioridad un método viscosimétrico para obtener la DGP de la celulosa en la pulpa para disolver del bagazo /1/ y en el bagazo de la caña de azúcar /2/, a través del método de preparación del derivado nitrado y el procedimiento de fraccionamiento por precipitación, para obtener las diferentes muestras poliméricas de estrecho rango de GP.

El objetivo del presente trabajo es hacer un estudio de los cambios que ocurren en la DGP de la celulosa del bagazo durante el pulpeo químico (prehidrólisis sulfato) y denotar la corresponden-

Presentado 5-10-85

© Universidad de Oriente

Revista Cubana de Química, Vol. II, No. 1, 1986

cia existente entre estos resultados y los análisis de solubilidades en sosa (S_{10} y S_{18}) para las muestras consideradas como pulpas.

PARTE EXPERIMENTAL

En este trabajo los reactivos se emplearon según se expiden comercialmente, siendo todos de grado analítico, con excepción de acetona y agua que fueron bidestilados antes de su uso.

Se estudiaron con fines comparativos muestras provenientes de las distintas etapas importantes del pulpeo químico (prehidrólisis sulfato) elaboradas por la planta piloto del Proyecto Cuba-9, ICIDCA. Todas las muestras fueron secadas y molidas, y su caracterización analítica se realizó según técnicas estandarizadas (TAPPI). El error estimado para las diferentes técnicas analíticas se encuentra por debajo del 2 %.

La nitración de las distintas muestras se realizó fundamentándose en el método de Alexander y Mitchell /12/, empleándose la mezcla nítrica sugerida por Poller /13/, cuya composición es $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{H}_3\text{PO}_4/\text{P}_2\text{O}_5$: 85/10/5 %, para lograr altos porcentajes de N en el derivado nitrado que permiten un fraccionamiento efectivo.

Se comprobó el grado de sustitución en el trinitrato de celulosa a través de las determinaciones del porcentaje de nitrógeno según el método de Kjeldhal modificado /14/, con un error de 0,3 %.

El fraccionamiento del derivado nitrado de la celulosa se realizó por precipitación, empleando mezclas de acetona/agua en diferentes proporciones (v/v), como agente precipitante /14/.

Las determinaciones del GP de las diferentes fracciones poliméricas se realizaron mediante medidas viscosimétricas a una temperatura de $25 \pm 0,01^\circ\text{C}$, utilizando un viscosímetro tipo Ubbelohde de capilar 0_0 , y acetona como disolvente.

Se empleó la ecuación de Schulz-Blaschke /14/.

$$[\eta] = \eta_{\text{red.}} \cdot \frac{1}{1 + K_{\text{sb}} \eta_{\text{sp}}} \quad (1)$$

para calcular las viscosidades intrínsecas de las diferentes fracciones del polímero. Se determinó empíricamente la constante K_{sb} para los diferentes materiales considerados; se encontró en el caso la $[\eta]$ de forma clásica para la muestra de nitrato de celulosa sin fracciones (disolvente: acetona y temperatura de 25°C) y empleando la ecuación (1). De esta manera, los valores de la K_{sb} obtenidos se muestran en la tabla 2. Se estimó el GP de cada una de las fracciones con ayuda de la ecuación siguiente /15/:

$$[\eta] = 1,98 \text{ GP}^{0,82} \quad (2)$$

válida para el sistema nitrocelulosa-acetona, a la $T = 25^\circ\text{C}$.

Los resultados fueron procesados según un programa FORTRAN IV de cómputo, elaborado a tales

efectos /16/, siendo corrido en una computadora CID - 300.

Los análisis de solubilidad en sosa al 10 % (S10) y 18 % (S18) se obtuvieron empleando soluciones de NaOH acuosas a las concentraciones expresadas y, controlando las experiencias a la temperatura de $20 \pm 0,02$ °C. Los resultados son gravimétricos.

RESULTADOS Y DISCUSION

Las diferentes muestras extraídas del proceso de pulpeo químico prehidrólisis sulfato, fueron caracterizadas analíticamente y los principales resultados obtenidos se muestran en la tabla 1, donde se observa la variación en el contenido de celulosa, α - celulosa, lignina y pentosanos desde el bagazo de prehidrólisis hasta la pulpa final, la cual posee parámetros similares a las típicas pulpas para disolver /17/.

Por otra parte, el contenido de nitrógeno de la nitrocelulosa obtenida de las distintas muestras, osciló en el intervalo de 13,6 - 13,8 % para todos los casos. Estos valores se encuentran dentro del rango aceptado en la literatura para el trinitrato de celulosa preparado con estos fines /8/.

La utilidad de este método de nitración para evaluar longitudes de cadena relativas de celulosa, ha sido probada con anterioridad /8/, lo cual ha mostrado respectivamente, la solubilidad y las curvas de distribución de longitud

de cadena integral y diferencial para la fracción de carbohidratos de muestras representativas de distintos tipos de madera. Atchinson /18/ obtuvo curvas de distribución para la halocelulosa y para varias pulpas a ciertos estados de manufactura. Sin embargo, él deslignificó la madera previamente al proceso de nitración y los valores de GP fueron indudablemente muy bajos. Más aún, su holocelulosa nitrada fue sólo parcialmente soluble en acetona y dejó un residuo sin fraccionar de alrededor del 65 %. Posteriormente, Mitchell /9/ demostró la factibilidad de efectuar la nitración de la celulosa de madera sin previas deslignificaciones, obteniendo resultados confiables. Sobre la base de esta dirección se obtuvieron los resultados de este trabajo en la celulosa del bagazo.

En la figura 1 se muestran las curvas de DGP (integral y diferencial) de la celulosa presente en las diferentes muestras objeto de estudio, y la tabla 2 resume los resultados más importantes de dichos gráficos.

Conforme a las evidencias experimentales, la celulosa de la muestra de bagazo prehidrolizado es el material polimérico más polidisperso de este estudio; siendo además su GP menor que el correspondiente a las dos pulpas posteriores del proceso. Se destaca el mayor cambio en la DGP de la celulosa a partir de la cocción, pero aún la pulpa cruda pre-

senta máximos bastante anchos. Con las etapas del blanqueo se mejora la DGP del polímero, apareciendo máximos más estrechos.

En adición, se observa el efecto de la degradación del polímero, tanto en los valores del \overline{GP} como en la posición de los máximos y el por ciento en peso relativo de las fracciones principales de las curvas de DGP.

En la tabla 3 se muestran los datos comparativos de la S10 y S18 en relación con el por ciento peso de las fracciones de celulosa de $\overline{GP} < 100$ y $\overline{GP} > 50$, obtenidos a partir de los resultados de DGP de las diferentes muestras de pulpa posteriores a la etapa de cocción).

En general, el comportamiento encontrado está en concordancia con otros trabajos anteriores realizados con pulpas de madera /7, 11/. En el caso que nos ocupa, la correlación entre los resultados de solubilidad en cosa al 10 % y 18 % y los datos de por ciento peso de las fracciones de $\overline{GP} < 100$ y $\overline{GP} < 50$, es aceptable. Según Alexander y Müller /11/ dicha correlación es útil aunque no rígida. Es importante, porque da una medida de la correspondencia entre dos métodos muy diferentes para estimar el contenido de las fracciones de celulosa de muy bajo peso molecular. Los resultados encontrados ofrecen también una medida de que el método empleado (nitración) para solubilizar la celulo-

sa, no produce una degradación muy fuerte del polímero.

Por otra parte, vale la pena hacer algunas consideraciones algo más generales, puesto que, de acuerdo con las evidencias experimentales halladas, aún la pulpa final de bagazo que fue examinada no es lo suficientemente uniforme desde el punto de vista de la propiedad que se analiza, en comparación con las consideradas óptimas de madera, preparadas con el objetivo de pulpas para disolver /3, 7, 9, 10, 11/, y que han sido estudiadas también con la misma metodología que en este trabajo.

En procesos bien establecidos y ya en producción industrial de pulpeo ha quedado demostrado /9/ que aún en materiales celulósicos, donde está perfectamente delimitado dos grupos distintos de celulosa de madera, por ejemplo: hemicelulosa con un \overline{GP} de alrededor de 70, y que constituye un 30 % del total y α -celulosa con un \overline{GP} : 2 000 - 2 500 y que representa el 70 % del remanente, la mayor no uniformidad de longitudes de cadena en la pulpa preparada a partir de dicho material, puede deberse enteramente a los métodos drásticos empleados en la separación del carbohidrato de la lignina, como también a la dificultad de remover las hemicelulosas de la pulpa libre de lignina. Esto conduce a una inherente inferioridad en la uniformidad de la porción principal de la celulosa de elevada longitud de la cadena, en comparación a como

ella existe en el estado nativo. Lo anterior indica que pueden aparecer porciones de beta celulosa en el propio proceso industrial, probablemente en las operaciones de pulpeo y blanqueo, como resultado de la aparición de fragmentos de cadenas cortas provenientes de la ruptura de componentes α -celulosa de cadena larga. Así puede considerarse que la β -celulosa es realmente α -celulosa que difiere de la primera en la longitud de la cadena. La γ -celulosa también consiste en cadenas cortas pero se distingue del α -celulosa por diferencias estructurales (grupos finales, laterales) en todo o en parte de las unidades de la cadena. Según Mitchell /9/ estas consideraciones pueden explicar quizás algunas diferencias de comportamiento en cuanto a solubilidades relativas.

De acuerdo con estos razonamientos, los resultados presentados pueden considerar también estos aspectos. En adición, vale analizar que γ -celulosa puede mantenerse en las fibras por entrecruzamiento o enlaces secundarios, que pueden liberarse cuando por ejemplo se someten a la acción de hinchamiento con hidróxido de sodio. Existe la mayor posibilidad de que α y γ celulosas retengan su identidad a través del pulpeo, y que la γ celulosa presente en la pulpa final o rayón sea un residuo de bajo GP de la γ original del material nativo. De esta manera, se pudie-

ra entender que sea posible disponer de β (insoluble) y γ (soluble) celulosas de idéntica longitud de cadena.

Por todas estas razones, las distintas etapas del proceso de pulpeo deben valorarse también a la luz de las determinaciones del GP y DGP, que tienen que realizarse sobre la celulosa en sus diferentes estadios; más aún, cuando el polímero presente en el material nativo no parece ser de una uniformidad ideal en cuanto a fracciones bien delimitadas de las diferentes celulosas posibles y de rango estrecho de GP.

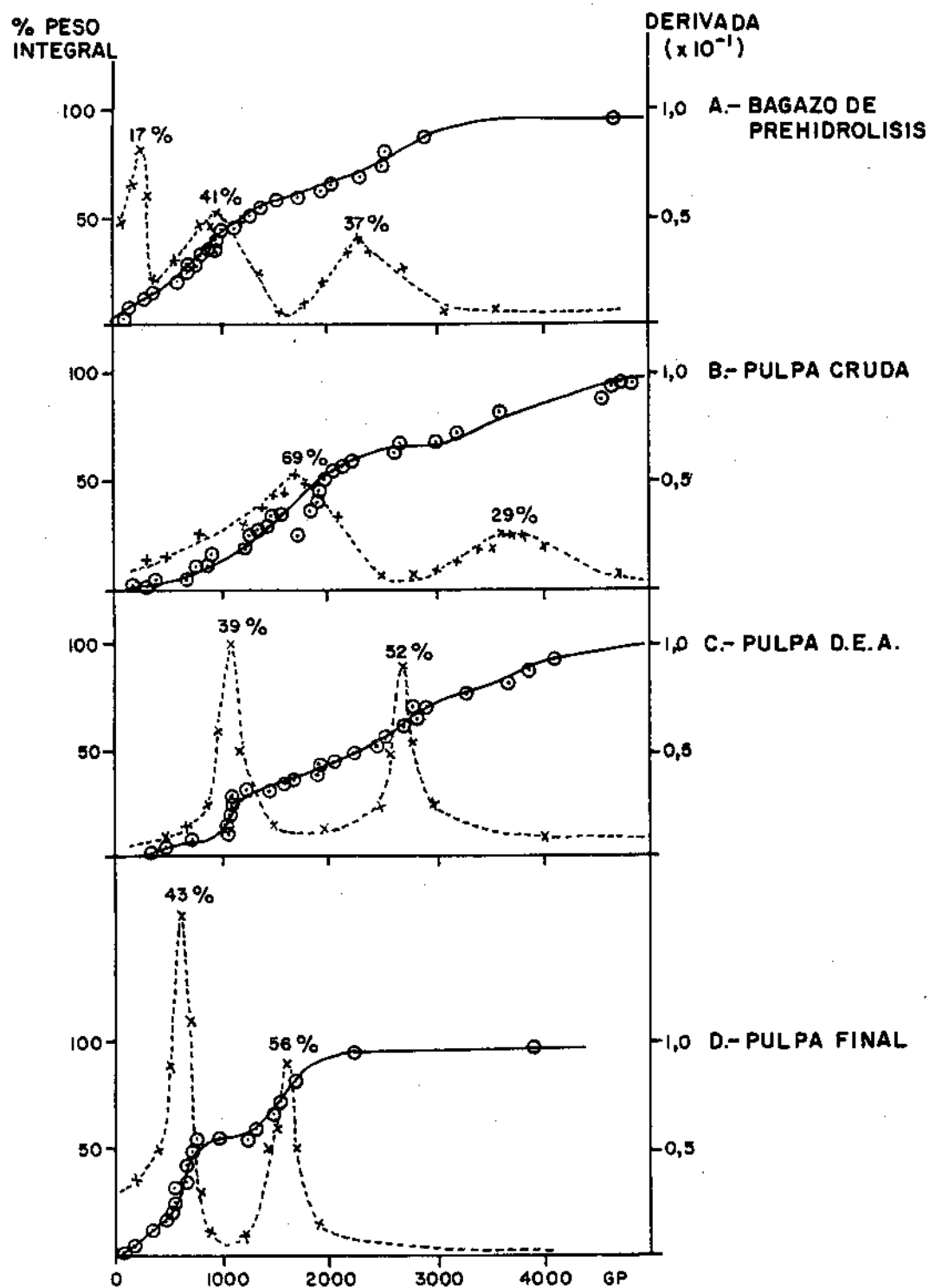
CONCLUSIONES

Queda demostrado que la DGP de la celulosa de bagazo se mejora durante el proceso de pulpeo químico prehidrólisis sulfato, aunque en este sentido, la uniformidad del polímero en la pulpa blanqueada no es óptima en relación con otras pulpas de madera grado disolver.

Nomenclatura

- $[\eta]$ - Viscosidad intrínseca
- η_{red} - Viscosidad reducida
- η_{sp} - Viscosidad específica
- Ksb - Constante de Schulz-Blaschke (empírica)

CURVAS DE DGP DE LA CELULOSA EN LAS MUESTRAS DEL PULPEO QUIMICO.



- Fig 1 -

TABLA 1
CARACTERIZACION ANALITICA DE LAS MUESTRAS

Muestras	Celulosa (%)	α - Celulosa (%)	Lignina (%)	Pentosanos (%)
Bagazo Pre-hidrólisis	57,15	-	28,26	12,60
Pulpa Cruda	-	75,52	15,72	5,93
Pulpa después extracción alcalina (DEA)	-	86,18	5,41	5,57
Pulpa final	-	89,58	(trazas)	5,70

TABLA 2
RESULTADOS DE LAS CURVAS DE DGP DE LA CELULOSA PRESENTE EN LAS MUESTRAS DEL PULPEO

Muestras	k_{SB}	\overline{GP}	Máximos (GP)	% Peso relativo de las fracciones
Bagazo de Pre-hidrólisis	0,36	1 909	250	17
			1 000	41
			2 300	37
			mayores	5
Pulpa cruda	0,34	2 046	1 700	69
			3 700	29
			mayores	2
Pulpa DEA	0,32	1 788	1 100	39
			2 700	52
			menores	9
Pulpa final	0,37	1 140	600	44
			1 600	56

TABLA 3
RESULTADOS DE LOS % PESO DE LAS FRACCIONES DE: $\overline{GP} < 100$ Y $\overline{GP} < 50$

Muestra	S10	S18	$\overline{GP} < 100$	% Peso de Fracciones $\overline{GP} < 50$
Pulpa cruda	10,51	7,65	10,7	7,3
Pulpa DEA	11,26	7,78	11,7	7,8
Pulpa final	15,19	12,05	14,9	11,9

BIBLIOGRAFIA

1. PRIETO, S., et al.: "Estudio preliminar de la distribución del grado de polimerización de la celulosa en la pulpa para disolver de bagazo", Boletín de Información Científico-Técnica IQBE (en imprenta).
2. DE LA GUARDIA, C., et al.: "Establecimiento de un método para obtener la curva de distribución del grado de polimerización de la celulosa del bagazo de la caña de azúcar", Boletín de Información Científico-Técnica IQBE (en imprenta).
3. MARK, H.: Cellulose Chem. Technol., 1980, 14, 5, 569-81.
4. MANDEL'BAUM, D.I.: Khimiche skie Volkna, 1959, 2, 35.
5. AVELA, E.: Sulphite Pulps for HWM-Fibres en IUPAC "Dissolving Pulps", International Symposium, Helsinki, Butterworth's Scientific Publications, London, 1966, p. 289.
6. SPURLIN, H.M.: Ind. Eng. Chem., 1938, 30, 538.
7. AGG, G., R.W. YORQUE: International Dissolving Pulps Conference, Viena, Proceeding 1980, octubre 8-10, pp. 224-228.
8. PRIETO, S.: Acerca de la Distribución del Grado de Polimerización de la celulosa (revista). Cuba, Ciudad de La Habana. Ed. de la ACC (en imprenta).
9. MITCHELL, R.L.: Ind. Eng. Chem., 1946, 38, 8, 843-850.
10. JAYME, G., J. WEIDENMÜLLER: Das Papier, 1959, 13, 531-36.
11. ALEXANDER, W.J., T.E. MÜLLER: J. Polymer Sci. C, 1971, 36, 87-101.
12. ALEXANDER, W.J., R.L. MITCHELL: Anal. Chem., 1949, 21, 1497-1500.
13. POLLER, S.: Faserforsch. u. Textiltech., 1967, 18, 366-72.
14. SKW Firma, IZP Heidenau, IFF Teltow: Método de distribución del grado de polimerización de la celulosa, mediante fraccionamiento de nitratos de celulosa. RDA, Vorschrift, 1964.
15. PHILIPP, B., K. LINOW: Faserforschung u. Textiltechn., 1970, 21, 1, 13-20.
16. PRIETO, S., R. ALVAREZ, C. DE LA GUARDIA: Memorias de la IV Conferencia Científica de Ciencias Naturales, Universidad de La Habana, enero, 1984.
17. QUINTELA, O., R. BAYER, D. PAUL: Informe Científico-Técnico No. 162 IQBE, ACC, p. 9, julio, 1981.
18. ATCHINSON, J.E.: Paper Trade J., 1943, 116, 22, 23-24.

Se agradece a los compañeros del Proyecto Cuba-9, ICIDCA, y muy particularmente a los licenciados Francisco Saavedra y Julio Monzón, el suministro de todas las muestras necesarias para la ejecución de este trabajo y el apoyo brindado en la realización de algunos análisis de control.

SANTIAGO

REVISTA DE LA UNIVERSIDAD DE ORIENTE. Publicación trimestral.

SINTESIS Y CARACTERIZACION DE DIOXACICLANOS FURANICOS

D. CALLEJAS, M. ECHENIQUE,*H. MANECK,*S. MANECK,*H. SEEBOTH

Instituto de Química y Biología Experimental, Academia de Ciencias de Cuba
*Instituto Central de Química Orgánica, Academia de Ciencias de la R.D.A.

INTRODUCCION

La actividad biológica de los derivados furánicos descubierta en los inicios de la década del cuarenta, depende en general de dos factores esenciales: la presencia del grupo nitro en la posición cinco del anillo furánico, y un sustituyente en el carbono dos que determina las propiedades físico-químicas del compuesto. Al considerar este segundo factor, prestamos interés a los compuestos del tipo dioxaciclano, ya que en la literatura se conocen los análogos de cadena abierta con actividad biológica /1, 2/ y para los dioxaciclanos en general se han reportado derivados alifáticos del 3-cloro-1,2-propandiol que inducen esterilidad en ratas /3, 4/. En derivados yodo sustituidos se han encontrado propiedades expectorantes /5/ y algunos dioxaciclanos halo-sustituidos presentan propiedades herbicidas /6, 7/ así

como insecticidas y preservantes de frutas cítricas /8, 9/. Los 2-(5-nitro-2-furil)-1,3-dioxolanos presentan propiedades vasodilatadoras y anti-inflamatorias /10, 11/.

Por estas amplias posibilidades de aplicación, así como por los escasos reportes en la literatura sobre el comportamiento de aldehídos y cetonas furánicas en la síntesis de dioxaciclanos, dirigimos el trabajo a la obtención de estos derivados.

PARTE EXPERIMENTAL

El 5-nitrofurfural se obtuvo mediante la hidrólisis ácida del diacetato preparado por nitración del furfural, según el método de Fröhner y Callejas /12/. Las cetonas furánicas se sintetizaron de acuerdo con procedimientos reportados en la literatura /13, 16/. Las halohidrininas se prepararon mediante reacción de la glicerina con los hidrácidos correspondientes /17/. Los éteres de la glicerina se prepararon según la reacción de Williamson /18/ y el fe-

Presentado 5-10-85

© Universidad de Oriente

Revista Cubana de Química, Vol. 11, No. 1, 1986

niletilenglicol por hidrólisis del óxido de estireno. Los restantes reactivos se obtuvieron comercialmente y fueron previamente purificados.

El método de síntesis empleado fue la condensación mediante catálisis ácida con eliminación azeotrópica del agua /19, 20/ y en determinados casos se utilizó el método de transcetalización /21/. La cromatografía en capa fina se realizó en placas de silicagel G-60 en benceno-acetato de etilo 1:1, butanol-agua 9:1 y benceno-etanol 9:1 y ácido fosfomolibdico o yodo como revelador. Los espectros infrarrojos se realizaron en un espectrofotómetro UR-20 Carl Zeiss. Los de masa en un equipo RMU-6D Hitachi, simple enfoque a 70 eV y los de RMN ^1H en Hitachi H-60 y Varian A-60. Los RMN ^{13}C en un Varian CFT-20.

Para la síntesis de los compuestos con grupos alcóxido en la posición cuatro se emplearon dos vías de síntesis (esquema 1). Las pruebas biológicas fueron realizadas por el Departamento de Pruebas de Productos del INIPAT, de acuerdo con la metodología establecida para éstas.

RESULTADOS

Los resultados obtenidos en la síntesis se reportan en la tabla 1. Los dioxaciclanos 2-furil sustituidos son generalmente líquidos que se oscurecen bajo la exposición a la luz a temperatura am-

biente. En el caso de los 5-nitro-2-furil sustituidos son estables a la luz. Los resultados de los dioxaciclanos obtenidos a partir de cetonas, se reportan en la tabla 2, siendo líquidos ligeramente amarillos o incoloros que se oscurecen por la acción de la luz, con las características que se señalan en la tabla 3.

En la tabla 4 se reportan los resultados sobre la influencia del tipo de catalizador, concentración y tiempo en la síntesis de 1,2-dioxolanos. Las tablas 5 y 6 relacionan las bandas de los principales grupos, obtenidas en el espectro infrarrojo, destacándose el hecho de presentarse las bandas del anillo dioxilano en los derivados de cetonas a números de onda más bajos que los correspondientes aldehídos.

Los corrimientos químicos de los protones más significativos se presentan en las tablas 7 y 8, encontrando isómeros cis-trans de acuerdo con la señal del protón situado en el carbono dos del anillo dioxaciclano en los derivados de aldehídos y del grupo R para los derivados de cetonas. En la tabla 9 se reportan los resultados de RMN ^{13}C del producto IV A obtenido en forma pura, los que permiten asignar la forma correspondiente al isómero aislado. Los productos VI y VII se prepararon por la vía A y se lograron posteriormente a partir del derivado furil sustituido XIX.

DISCUSION

Durante el trabajo experimental se logró la condensación en casi todos los casos y especialmente para el 5-nitrofurfural en un intervalo de 30 a 60 mn; tiempos de reacción de 4-16 h como los reportados en la literatura /10/, provocan disminución de los rendimientos hasta de 20 %. Tanto el tipo de catalizador como la cantidad del mismo, tienen influencia notable en los rendimientos.

El ácido p-toluensulfónico y el sulfúrico son igualmente útiles como catalizadores en cantidades de 0,1 - 0,15 Eq-g/% en relación con el aldehído empleado. Si se emplean cantidades superiores, el rendimiento no se afecta considerablemente ni se reducen los tiempos de reacción, pero los productos son más oscuros y requieren más tratamiento en su purificación. Cantidades más pequeñas disminuyen el rendimiento normal en un 40 - 50 % y requieren tiempos de reacción más prolongados. Si se emplea resina catiónica como catalizador (Wofatit KRS) en nivel alto, los rendimientos se reducen casi en 50 % del normal, inclusive si el tiempo de reacción se prolonga hasta 2 h. La reacción sin disolvente limita la reducción del rendimiento a 10-20 %.

El 5-nitrofurfural y el furfural presentan un comportamiento diferente, ya que en el primer ca-

so los dioxacielanos se obtienen fácilmente con buenos rendimientos; sin embargo, el furfural bajo estas condiciones disminuye el rendimiento en 40 - 50 % con respecto al normal, posiblemente por la inestabilidad del anillo furánico bajo estas condiciones, por lo que se requiere adicionar lentamente el furfural a la mezcla reaccionante.

Los rendimientos para los derivados del 5-nitrofurfural son elevados; sin embargo la bromhidrina arrojó resultados inferiores al emplearse benceno como solvente, además de apreciarse la generación de ácido bromhídrico. La sustitución por cloroformo permite alcanzar 72 % de rendimiento al disminuir la temperatura de reacción en 20 °C; una mayor disminución de la temperatura no afecta dicho resultado.

Las pruebas para obtener los productos por la vía B (VI y VII), dieron resultados negativos para el 2-(5-nitro-2-furil)-1,3-dioxolano-4-metilenhalógeno, lográndose en el caso del derivado furil sustituido XIX, lo que suponemos se debe a la menor estabilidad del grupo (5-nitro-2-furil) en medio alcalino. La formación simultánea de los anillos dioxano y dioxolano en la reacción de la glicerina y el 5-nitrofurfural ocurre con rendimientos casi cuantitativos, lográndose la separación de ambos isómeros estructurales por filtración y recristalización fraccionada en una propor-

ción de 3:1 a favor del dioxolano. Estos resultados están acordes con lo reportado para el benzaldehído /22, 23/ y en contraposición a los de Böhm y Hanning que solamente alcanzaron predominio del dioxolano mediante la transcetalización. Los resultados obtenidos para los cetales (tabla 2), permiten apreciar una menor reactividad debido al efecto que ejercen los grupos sustituyentes voluminosos o desactivantes sobre el grupo carbonilo en concordancia con lo señalado para los compuestos fenílicos /24, 25/. Este efecto se hace más relevante al introducir un grupo desactivante en el anillo furánico, provocando la inactivación de la cetona. Una posibilidad para evitar esto es el empleo de la técnica de transcetalización de acuerdo con los resultados obtenidos para el producto LXIII, lo cual debe investigarse para los restantes productos. Los bajos rendimientos obtenidos para los dioxanos, en comparación con los dioxolanos, es justificable para este tipo de reacción en el caso de las cetonas /25, 26/.

Las bandas obtenidas en los espectros infrarrojos, permiten concluir sobre la presencia de los principales grupos funcionales, concordando con los resultados reportados para derivados fenílicos /27/ y para derivados furánicos /28, 29/. Debemos destacar la banda en 1270 cm^{-1} característica de los dioxolanos 2-aril-2,4-dialquil sustituidos.

El corrimiento químico del protón del carbono dos del anillo dioxaciclano permite diferenciar los compuestos dioxolanos de los dioxanos, encontrándose los primeros en 5,82 - 6,14 ppm y los segundos en 5,51 - 5,67 ppm (tabla 7). En todos los casos de dioxolanos furil y nitrofuril-4-sustituidos, aparecen mezclas de isómeros cis-trans, sustentados por las señales del mencionado protón similares a diferentes reportes sobre dioxolanos 2-4-disustituidos /30-34/, no pudiéndose encontrar dichas señales para los dioxanos, aunque hay reportes al respecto /32, 35/. No es posible asignar con certeza las señales correspondientes a cada isómero solamente con la información de RMN ^1H . Según Willys /31/ que sintetizó el 2,4-dimetil-1,3-dioxolano por una vía estereoespecífica, la señal del mencionado protón en la forma cis aparece a campos más altos que la forma trans. Por otra parte es conocido que en los espectros de RMN ^{13}C el corrimiento químico del carbono dos en dichos compuestos, se presenta generalmente a campos bajos para el isómero cis /36/. En la tabla 9 se ve este corrimiento para el producto IVA, obtenido en forma pura a partir de la mezcla. De acuerdo con estos aspectos podemos decir que el isómero aislado corresponde a la forma cis.

En el caso de los cetales el corrimiento químico de R y R₁ per-

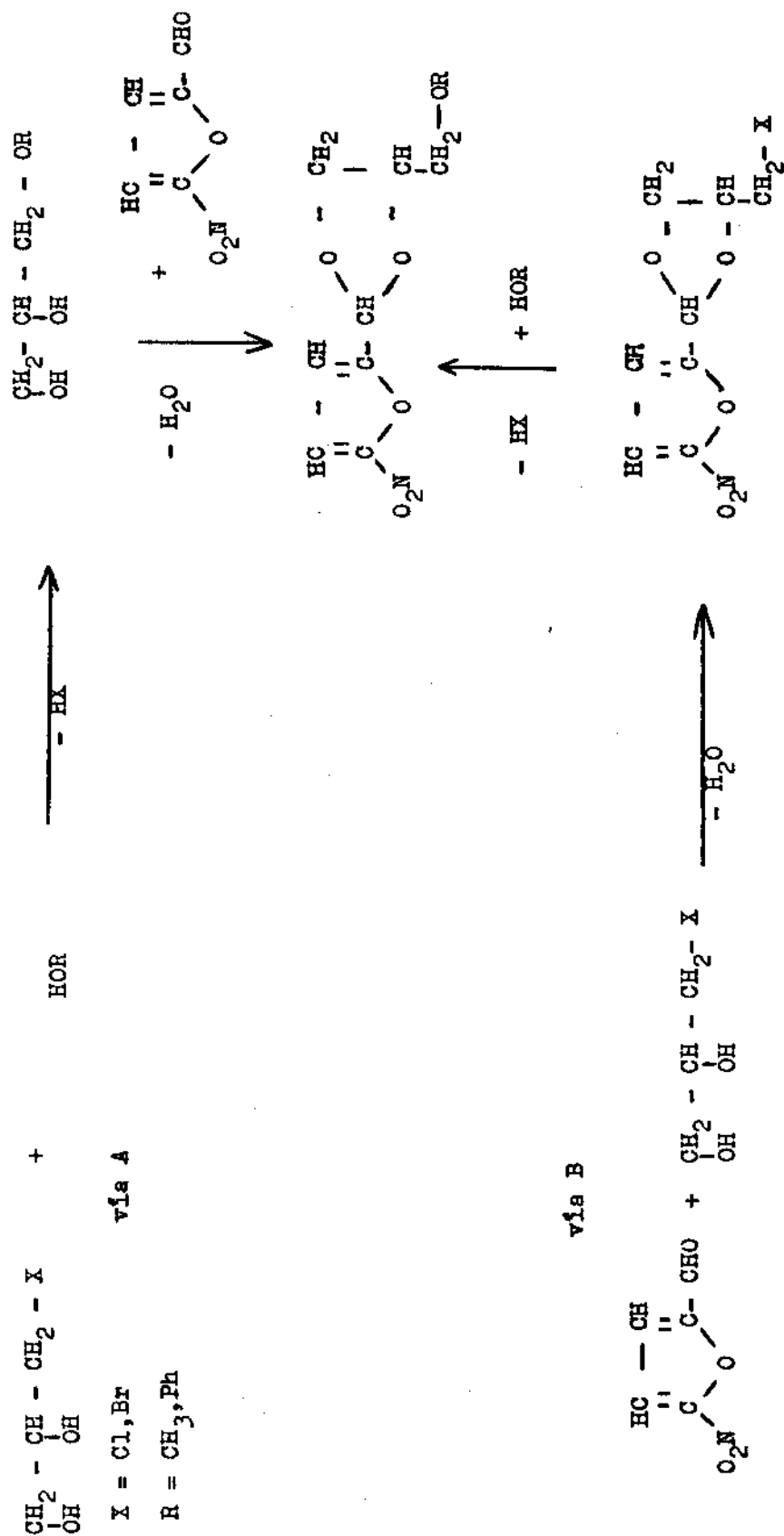
mite diferenciar los dioxanos de los dioxolanos, ya que los primeros se presentan a campos más altos y aparecen mezclas cis-trans similares a las reportadas para dioxolanos 2,2,4-trisustituídos /37-40/. La señal a campos más bajos puede corresponder al isómero cis consecuente con el comportamiento del grupo R₁, que se presenta a campos más bajos debido al efecto desblindante del anillo furánico y al efecto del sustituyente metílico en la posición cuatro sobre R. Estos resultados están en desacuerdo con lo reportado para compuestos fenílicos, por lo que la asignación de los diferentes isómeros solamente podrá efectuarse mediante un análisis más profundo y el auxilio de RMN ¹³C.

Los resultados de las pruebas biológicas frente a diferentes hongos fitopatógenos, permitieron observar un buen efecto inhibidor del crecimiento micelial a la concentración de 0,1 % para la mayoría de los productos ensayados. Hay un ligero efecto del sustituyente metílico en la posición cuatro tendiente a incrementar la actividad fungicida. Para iguales sustituyentes se aprecia menor efectividad para el anillo dioxano, siendo los derivados furánicos más efectivos que sus análogos fenílicos, lo que indica la importancia de este factor como determinante en la actividad biológica /41, 42/.

CONCLUSIONES

1. Se sintetizaron dioxolanos y dioxanos furánicos, gran parte de los cuales no están reportados, especialmente los correspondientes a los cetales.
2. Se determinaron los parámetros más adecuados para la síntesis de estos derivados, los cuales resultaron ser:
 - catalizador: ácido sulfúrico o p-toluensulfónico, concentración 0,1-0,15 Eq-g/%.
 - tiempo de reacción: 0.5-1,0 h.
 Para el caso de las cetonas furánicas los rendimientos pueden elevarse mediante el empleo de la técnica de transcetalización.
3. El corrimiento químico del sustituyente en el carbono dos del anillo dioxaciclano, permite diferenciar el tipo de anillo, encontrándose para los acetales entre 5,82 - 6,14 ppm y 5,51-5,67 ppm; presentando el anillo dioxolano la señal a campos más altos que el dioxano en el caso de los cetales.
4. En todos los casos los derivados del tipo dioxolano forman mezclas de isómeros cis-trans, donde la señal del sustituyente en el carbono dos a campos más bajos debe corresponder al isómero cis, de acuerdo con lo comprobado para el compuesto IVA.

5. Los derivados furánicos del tipo dioxaciclanos presentan actividad fungicida frente a hongos fitopatógenos de interés comercial, en concentraciones de 0,1 %; siendo más efectivos que sus análogos fenílicos.



ESQUEMA 1

TABLA 1

RESULTADOS DE LA SINTESIS DE LOS ACETALES

E	n	X	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Rdto(%)	p.f.(°C)	p.e. ^{a)}
I	0	NO ₂	H	H			95	41-42	125/0,08
II	0	NO ₂	H	CH ₃			93		118/0,15
IIIA	0	NO ₂	H	CH ₂ Cl			93	-43	
IIIB	0	NO ₂	H	CH ₂ Cl					143/0,6
IVA	0	NO ₂	H	CH ₂ Br			72	84-86	
IVB	0	NO ₂	H	CH ₂ Br				30	135/0,01
VA	0	NO ₂	H	CH ₂ OH			45		186/1,0
VB	1	NO ₂	H	H	H	OH	96	13	144-46
VI	0	NO ₂	H	CH ₂ OCH ₃			74 ^{b)}		126/0,16
VII	0	NO ₂	H	CH ₂ OPh			40 ^{a)}	54-55	
VIII	0	NO ₂	H	Ph			20		
IX	0	NO ₂	CH ₃	CH ₃			75	30-31	93/0,01
X	1	NO ₂	H	H	H	H	92	107-09	
XI	1	NO ₂	H	CH ₃	H	H	92	107-08	
XII	0	H	H	H			94		95/11
XIII	0	H	H	CH ₃			71		46/0,35
XIV	0	H	H	CH ₂ Cl			77		87/0,1
XV	0	H	H	CH ₂ Br			50		77/0,02
XVI	0	H	CH ₃	CH ₃			62		126/0,5
XVII	1	H	H	H	H	H	63		72/0,01
XVIII	1	H	H	CH ₃	H	H	57		91/0,3
XIX	0	H	H	CH ₂ OCH ₃			18 ^{d)}		68/0,2

a) °C/mmHg b) vía A: 46 % c) vía A: 40 % d) vía B

TABLA 2

RESULTADOS DE LA SINTESIS DE LOS CETALES

E	n	X	R	R ₁	R ₂	Rdto(%)	t(h)	p.e.(°C/mm Hg)
XX	0	H	CH ₃	H	H	22	8	76/48
XXI	0	H	CH ₃	CH ₃	H	20	8	108/56
XXII	0	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	26	3	110/52
XXIII	0	H	CH ₃	CH ₂ Cl	H	35	8	46/0,05
XXIV	0	H	CH ₂ Cl	H	H	8(23) ^{a)}	8(4) ^{a)}	72/0,3
XXV	0	H	CH ₂ Cl	CH ₃	H	8	14	43/0,02
XXVI	0	H	Ph	H	H	(b)	12	
XXVII	0	NO ₂	Ph	H	H	(a)	16	
XXVIII	0	NO ₂	CH ₂ Cl	H	H	(c)	16	
XXIX	0	NO ₂	CH ₂ Cl	CH ₃	H	(a)	16	
XXX	1	H	CH ₃	H	H	15	12	65/20
XXXI	1	H	CH ₃	CH ₃	H	8	10	78/25

a) método de transesterificación b) bajo rendimiento c) no reacciones

TABLA 3
CARACTERISTICAS DE LOS CETALES

#	XX	XXI	XXII	XXIII	XXIV	XXV	XXVI
n_D^{25}	1,4778	1,4709	1,4624	1,4800	1,5910	1,4550	1,6650
λ_{\max}^b	275	275	275	274	291	275	274
$\log \epsilon$	3,96	3,71	2,88	3,52	4,27	3,94	3,54
Rf^c	0,65	0,91	0,71	0,67	0,54	0,90	0,50

a) índice de refracción a 25°C b) metanol como solvente y en nm c) benceno-etanol 9:1

TABLA 4
PARAMETROS DE LA SINTESIS DE DIOXOLANOS

Catalizador	Concentración (Eq-g/g)	Tiempo (h)	Rdto(%)
Acido sulfúrico	0,01-0,05	2-4	30-40
Acido p-Toluen	0,1-0,5	0,5-1,0	55-65
Sulfónico	1,5-2,0	0,5-1,0	55-60
Resina catiónica	0,1-0,15 ^a)	2	50-60
Wofatit KRS	1,5-2,0	2	30

a) sin solvente

TABLA 5
BANDAS PRINCIPALES DE LOS ESPECTROS IR DE ACETALES


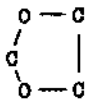
Grupo	Banda	Número de onda (cm ⁻¹)
NO ₂	ν^a	
	ν^b N-O	1 525 \pm 5
	N-O	1 350 \pm 10
	ν C-H	3 150
	ν C=O	1 555 \pm 5
	ν^a C-O-C	1 250
	resp. Furano	1 025 \pm 5
	ν^a	
	C-O-C	1 175 \pm 5
	resp. Dioxaciclano	1 105 \pm 5

TABLA 6

BANDAS PRINCIPALES DE LOS ESPECTROS DE CETALES



Grupo	Banda	Número de onda (cm ⁻¹)
	$\nu_{C=C}$	1 557
	ν_{C-O-C}^a	1 230 \pm 12
	resp. Furano	1 035 \pm 7
	ν_{C-O-C}^a	1 157
	resp. Dioxaciolano	1 078 \pm 7
	Aril dialquil sust.	1 271 \pm 14

TABLA 7

CORRIMIENTO QUIMICO DEL PROTON DOS EN ACETALES ^{a)}

No.	n	X	R ₁	R ₂	H ² c)	
I	0	NO ₂	H	H	5,98	
II	0	NO ₂	H	CH ₃	5,90	6,03
III	0	NO ₂	H	CH ₂ Cl	5,95	6,14
IV	0	NO ₂	H	CH ₂ Br	5,98	6,12
VA	0	NO ₂	H	CH ₂ OH	5,88	6,02 ^{b)}
VI	0	NO ₂	H	CH ₂ OMe	5,94	6,05
IX	0	NO ₂	CH ₃	CH ₃	5,78	6,06 ^{d)}
XII	0	H	H	H	5,90	
XIII	0	H	H	CH ₃	5,90	6,02
XIV	0	H	H	CH ₂ Cl	5,94	6,10
XVI	0	H	CH ₃	CH ₃	5,82	6,10
X	1	NO ₂	H	H	5,60	
XI	1	NO ₂	H	CH ₃	5,51 ^{e)}	
XVII	1	H	H	H	5,52	
XVIII	1	H	H	CH ₃	5,53	

a) CDCl₃ vs. TMS, ppm b) vs HMDS c) singulete d) acetonae) CCl₄

TABLA 8
CORRIMIENTO QUIMICO PROTONES SIGNIFICATIVOS CETALES^{a)}

W	XX	XXI	XXII	XXIII	XXIV	XXV	XXXI	XXXII
n	0	0	0	0	0	0	1	1
	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ Cl	CH ₂ Cl	CH ₃	CH ₃
	1,63 _B	1,63 _B	1,63 _B	1,70 _B	3,88 _B	3,88 _B	1,37 _B	1,38 _B
R		1,60 _B	1,57 _B	1,65 _B				
	H	CH ₃	CH ₃	CH ₂ Cl	H	CH ₃	H	CH ₃
R ₁	3,95 _B	1,25 _B	1,13 _d	3,65 _B	4,08 _B	1,32 _d	3,4-3,8 _m	1,10 _d
		1,15 _B	1,03 _d	3,55 _B		1,23 _d		

a) CDCl₃ vs TMS, ppm.

TABLA 9
CORRIMIENTOS QUIMICOS PRODUCTO IVA (ACETONA VS. TMS)

Compuesto	C ²	C ⁴	C ⁵	CH ₂ Br	C ^{2'}	C ^{3'}	C ^{4'}	C ^{5'}	H ²
cis (puro)	97,72	76,32	69,5	31,5	153,4	111,7	152,1	5,98	
cis (mezcla)	97,62	76,28	69,43	31,9	153,4	111,6	152,1	5,98	
trans	97,38	75,71	69,1	31,9	153,8	113,1	151,4	6,12	

BIBLIOGRAFIA

- WARD, W.C.: J. Am. Pharm. Assoc., 37, 317, 1948.
- WENFFEN, W., M. TIEDT: Arch. Exp. Veterinaer, 21, 267, 1967.
- RAKHIT, S.: P 3 840 560 U.S., 1974.
- HIRSCH, A.F., K. KOLWYCH, L. KRAFT: J. Med. Chem., 18, 16-17, 1975.
- POSALBA, M., M. PUJOL: Ger. Offen. 2 418 085 R.F.A., 1975.
- RICHTER, S., J. KRENZER: P 3 940 259 U.S., 1976.
- KIRBY, P., I. BONKER, R. EIRLYS: Ger. Offen. 2 542 212 RFA, 1976.
- BAKER, M., R. EIRLYS, P. KIRBY: P 4 042 369 U.S., 1977.
- FAROUK, S., F. KARNER: Ger. Offen. 2 655 910, RFA, 1977.
- SANDOZ LTD: P 933 681, Inglaterra, 1963.
- HAND, A., et al: Ger. Offen. 2 331 821 RFA, 1975.
- FRÜHNER, H., D. CALLEJAS: P 34 545. Cuba, 1976.
- BURGER, A., G.H. HARNEST: J. Am. Chem. Soc., 65, 2832, 1943.
- TERENTYEV, A.P.: Zh. Obsch. Khim., 28, 1167, 1958.
- PELOSI, S., J.E. GRAY: J. Med. Chem., 17 (3), 367, 1974.
- CERNAYOVA, M., et al.: Chem. Zvesti., 30 (4), 493, 1976.

17. GIMAN, H., A.H. BLATT: Organic Synthesis. Col. vol. I, New York, 296, 1941.
18. _____: Organic Synthesis, Col. vol. I, New York, 294, 1941.
19. HOUBEN-WEYL: Methoden der Organischen Chemie, VI(3), 216.
20. ORGANIC FUNCTIONAL GROUP PREPARATION, vol. IV, 4-13.
21. NIKLES, E.F.: J. Agr. Food Chem., 17(5), 939, 1969.
22. BAGG, N.: J. Chem. Soc., 3388, 1965.
23. SHOWLER, J., P.A. DARLEY: Chem. Rev., 437, 1967.
24. SULZBACHER, N., E. BERGMANN, E.R. PARISER: J. Am. Chem. Soc., 70, 2827, 1948.
25. CROXALL, W.J., F.J. GLANISY, H.T. NEHER: J. Am. Chem. Soc., 70, 2805, 1948.
26. WOLFROM, M., E.L. HIRST: Advances in Carbohydrate Chemistry, vol. 10, 1-53, New York, 1955.
27. BÖHM, R., E. HANNING: Pharmazie, 26(10), 600, 1971.
28. CROSS, A.H., S.G. STEVENS, T.H. WATTS: J. Appl. Chem., 7, 562, 1957.
29. ZELIKMAN, Z.I., Z.A. TROIAN, V.G. KULNIEVICH: Tecnología de la Alimentación, 5, 65, 1968.
30. HANNIG, E., H. WILHELM: Pharmazie, 24, 32, 1968.
31. CALINAUD, P., J. GELAS: Bull. Soc. Chim. Fr., 1228, 1975.
32. BÖHM, R., E. HANNIG: Pharmazie, 36, 396, 1971.
33. WILLIYS, W.E.: J. Am. Chem. Soc., 92, 5394, 1970.
34. SOKOLOV, C.P., S.A. MILLER: Khim. Geteros. Soed., 10, 7330, 1976.
35. ZELIKMAN, Z.I.: Química y Tecnología de los Compuestos Furanicos, Krasnodar, 1975.
36. ELLIEL, E.L., V. SATYANAVANAYA RAO, K.M. PIETRUSIEWICZ: Org. Magn. Res., 12(8), 461, 1979.
37. INCH, T.D., N. WILLIAMS: J. Chem. Soc., Part C, 263, 1970.
38. GAIGNAIRE, D., J.D. ROBERT: Bull. Soc. Chim. Fr., 12, 3646, 1965.
39. ANTEUNIS, M., P. ALDERWEIRELDT: Bull. Soc. Chim. Belg., 73, 903, 1964.
40. BAGGET, H.: J. Chem. Soc., 208, 1966.
41. CALLEJAS, D.R.: XLIV Congreso ATAC. Sección Derivados, La Habana, 93, 1984.
42. _____: Revista CENIC (en prensa).

V CONFERENCIA METODOLOGICA de la Universidad de Oriente



Santiago de Cuba
27 y 28 de marzo de 1986

DOBLE ALCALINIZACION CON PULPA DE BAGAZO

D. QUINTELAB., J. RODRIGUEZ CH., A. CHANG V.

Instituto de Química y Biología Experimental, Académia de Ciencias de Cuba

INTRODUCCION

Desde que John Mercer en 1844 comenzó el estudio de la interacción entre la celulosa y la sosa, se han realizado un gran número de trabajos experimentales encaminados a conocer las características de esta reacción, así como la estructura del compuesto formado. La alcalinización de la celulosa es técnicamente una de las reacciones más importantes de este polímero natural; es un medio de activar los grupos hidroxilo de la unidad monomérica glucosa, preparándola para diferentes reacciones como xantación, nitración, carboximetilación y acetilación que dan lugar a derivados de gran importancia industrial.

La realización de una doble alcalinización como primer paso del proceso viscosa se ha estudiado con pulpas de madera obteniéndose mejoras en la filtrabilidad de las viscosas /1, 2/. El objetivo

de este trabajo es determinar la influencia de la doble alcalinización en la filtrabilidad de viscosas obtenidas a partir de pulpa de bagazo a nivel de laboratorio.

MATERIALES Y METODOS

Se utilizó pulpa de bagazo prehidrólisis sulfato elaborada a escala de planta piloto en el Proyecto Cuba 9. La pulpa fue caracterizada químicamente obteniéndose para las principales propiedades los valores siguientes: 89,5 % de alfa celulosa; 5,6 % de pentosanos; 0,16 % de cenizas; 24 ppm de hierro, grado de polimerización promedio en cuoxam 492 y 98 de level off DP.

Las viscosas fueron preparadas a nivel de laboratorio siguiendo un método estándar de la RDA (TGL 142-2042, septiembre 1971). Los parámetros utilizados en las diferentes etapas del proceso se resumen a continuación:

Alcalinización

% NaOH - 18 %

Temperatura/tiempo - 25 °C/30 mn

Presentado 5-10-85

© Universidad de Oriente

Revista Cubana de Química, Vol.II, No. 1, 1986

Envejecimiento

Temperatura/tiempo - 22 - 26 °C/
18 horas

Xantación

% CS₂ - 24
Temperatura / tiempo - 28 °C/
2 horas

Disolución

Temperatura / tiempo - 15 °C /
2,5 horas

Composición de la viscosa

8,0 % de celulosa
5,5 % de alcalinidad

Estas viscosas fueron caracterizadas determinándoseles por métodos estándar los contenidos de alcalinidad y celulosa, así como filtrabilidad medida por el valor Kr que disminuye al mejorar la filtración.

La doble alcalinización se desarrolló según lo reportado en la literatura, teniendo como fundamento una primera alcalinización con sosa de la concentración determinada como óptima para una simple alcalinización según la pulpa en cuestión y una segunda con sosa de concentración menor para favorecer el hinchamiento de la celulosa y disminuir las reacciones colaterales con el CS₂ durante la xantación.

RESULTADOS Y DISCUSION

Para la pulpa de bagazo utilizada la concentración de sosa para la primera alcalinización fue siempre de 18 %, ya que en traba-

jos anteriores /3/ se reporta esta concentración como la que proporciona mejor filtrabilidad. Para la segunda alcalinización se probaron tres concentraciones y en la figura 1 podemos observar la dependencia de la filtrabilidad (Kr) de las viscosas con la concentración de sosa de la segunda alcalinización. Vemos cómo el empleo de sosa al 10 % provoca un empeoramiento brusco de la filtrabilidad (mayor Kr).

Esto puede deberse a que con esta concentración la pulpa de bagazo alcanza sus máximos de solubilidad e hinchamiento que provocan una gelificación de la misma. También puede observarse que la mayor mejoría se alcanza con 14 % de sosa, representando el valor obtenido un 72 % del obtenido con la simple alcalinización. El procedimiento utilizado para la doble alcalinización consistió en tratar la pulpa con sosa de 18 % y después prensar hasta una determinada relación álcali celulosa/pulpa y repetir este proceso alcalinizando con la sosa de menor concentración. Una variante conocida de este método es alcalinizar la primera vez y sin prensar, añadir la cantidad de agua necesaria para obtener la concentración inferior deseada; posteriormente se prensa para continuar el proceso. Se realizaron pruebas empleando esta variante, pero solamente con 14 % de sosa para la segunda alcalinización por ser la

de mayor efecto, se obtuvo un valor de filtración Kr de 2 097 que representa un 63 % de mejoría con relación a la simple alcalinización.

Otro resultado importante se halló cuando se elaboraron viscosas utilizando una cantidad mayor de CS_2 (35 %) con simple y doble alcalinización con 14 % y la primera variante. En la tabla 1 vemos en primer lugar el efecto lógico provocado al aumentar el CS_2 , el Kr mejora su valor de 5 585 a 1 417. En segundo lugar, se observa que empleando un 35 % de CS_2 no se detectan mejorías en la doble alcalinización, y en tercer lugar que el nivel alcanzado con doble alcalinización y 24 % de CS_2 (1 585), es comparable con la sim-

ple alcalinización y 35 % de CS_2 (1 417), lo que nos indica la factibilidad de reducir la cantidad de CS_2 sin perjudicar el nivel de filtración si se emplea doble alcalinización.

CONCLUSIONES

De acuerdo con los resultados obtenidos a nivel de laboratorio, podemos plantear que es factible mejorar significativamente la filtrabilidad de las viscosas obtenidas a partir de pulpa de bagazo empleando doble alcalinización con sosa de 18 y 14 % y que además es posible, mediante este procedimiento, disminuir la cantidad de CS_2 en la xantación sin afectar el nivel de filtración.

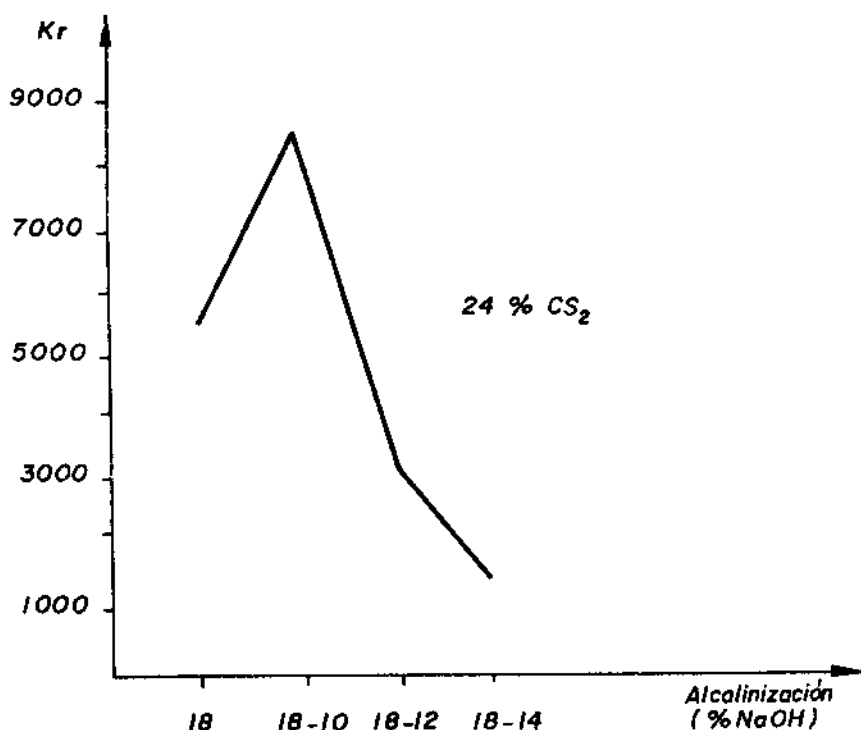


Fig. 1 Influencia de la doble alcalinización en la filtrabilidad de viscosas de pulpa de bagazo

TABLA 1

EFFECTO DE LA DOBLE ALCALINIZACION SOBRE EL VALOR Kr A DIFERENTES CONCENTRACIONES DE CS₂

% NaOH	% CS ₂	Kr
18	35	1 417
18/14	35	1 443
18	24	5 585
18/14	24	1 585

Figura 1. Influencia de la doble alcalinización en la filtrabilidad de viscosas de pulpa de bagazo

BIBLIOGRAFIA

1. MIDORIKAWA, T., R. KAWAMURA: Patente: Cl COB b 1/08, Marzo, 1977, Japon.
2. SIHTOLA, H., B. NIZOVSKY: Patente: 1924804, (Cl. COB b 9/00), 1969, Finlandia.
3. QUINTELA, O., D. PAUL: Cuba Azúcar, octubre/diciembre, 3-6, 1981.

sociedad
cubana de
química



CONVERSATORIO SOBRE CONTAMINACION AMBIENTAL

Auspiciado por la Filial Santiago de la Sociedad Cubana de Química, se efectuó el día 6 de diciembre de 1985, en el Anfiteatro de Economía de la Universidad de Oriente, un conversatorio sobre contaminación ambiental.

Participaron en el mismo el Cand. a Dr. Oscar Reyes Yola de la Facultad de Tecnología Química del ISPJAM y las Lic. Clara Repilado y Ana María Pardo de la Facultad de Biología-Farmacología de la Universidad de Oriente.

Se expusieron aspectos generales y particulares sobre los efectos nocivos que tiene sobre la ecología y la vida en general, el envío indiscriminado de los desechos industriales al ambiente.

También se explicaron diferentes formas de evitar, o al menos atenuar esos efectos nocivos, eliminando sus causas y cómo en nuestro sistema socialista se dan las condiciones para trabajar en la preservación o conservación del medio ambiente.

También se expusieron algunos resultados del trabajo realizado por los compañeros de Biología relativos a la contaminación del agua potable y los problemas de las aguas residuales de algunas industrias de la ciudad de Santiago de Cuba.

Este colectivo de trabajo se propone crear grupos polivalentes alrededor de esta importante temática.

INFLUENCIA DEL GRADO DE POLIMERIZACION Y EL CONTENIDO DE CELULOSA DE LA VISCOSA EN SUS PROPIEDADES

O. QUINTELA B., A. CHANG V.

Instituto de Química y Biología Experimental, Academia de Ciencias de Cuba

INTRODUCCION

Las propiedades de la viscosa y especialmente su filtrabilidad, están influidas por muchos factores de los diferentes pasos del proceso de obtención de la misma. Cuando se estudia el comportamiento de una nueva materia prima para el proceso viscosa -como es el caso de la pulpa de bagazo- es muy importante determinar las mejores condiciones con relación a parámetros como temperatura, tiempo y concentración de reactivos en las etapas; asimismo, conocer qué propiedades de la celulosa o de la propia viscosa tienen una marcada influencia en el estado final de la misma. En este sentido se conoce, por los estudios realizados con pulpa de madera, que el grado de polimerización de la celulosa y el contenido de celulosa en la viscosa influyen en las propiedades de este producto /1/.

El objetivo de este trabajo es determinar la influencia de estos factores en la filtrabilidad y grado de sustitución de viscosas elaboradas a partir de pulpa de bagazo.

MATERIALES Y METODOS

El trabajo se desarrolló con pulpa de bagazo prehidrólisis sulfato elaborada a nivel de planta piloto en el Proyecto Cuba 9. Las propiedades químicas más importantes de esta pulpa se resumen en la tabla 1. Las viscosas fueron preparadas y caracterizadas siguiendo los métodos estándar: preparación de la viscosa, determinación del valor de filtrabilidad Kw, determinación de los contenidos de celulosa y alcalinidad en viscosa, determinación del grado de sustitución en viscosa (valor gamma) y determinación de la viscosidad de la viscosa (TGL 142-2042 RDA), y grado de polimerización según el método reportado en la tabla 1.

Presentado 5-10-85

© Universidad de Oriente

Revista Cubana de Química, Vol. II, No. 1, 1988

RESULTADOS Y DISCUSION

Para determinar la influencia del contenido de celulosa en viscosa, el mismo se varió entre 7 y 12 %. Al aumentar dicho valor la viscosidad se incrementa, siendo interesante conocer cómo se manifiesta este fenómeno para una pulpa (manteniendo un régimen constante de envejecimiento), ya que por encima de 120 segundos de viscosidad esta solución se hace inoperable en la industria. En la figura 1 puede verse el comportamiento encontrado para la pulpa de bagazo, donde aproximadamente a partir de 9,5 % de celulosa, la viscosidad sobrepasa los 120 segundos.

En el caso de las pulpas para disolver, empleadas en el proceso viscosa para obtener fibras y celofán, es importante conocer la relación entre el contenido de celulosa en la viscosa y la filtrabilidad de las mismas, paso este de vital importancia dentro del proceso, ya que cuando se cuenta con esta información se pueden seleccionar contenidos mayores de celulosa para trabajar, lo que representa ventajas económicas (mayor celulosa por unidad en peso de viscosa) sin perjudicar los niveles de filtración. En la figura 2 se observa cómo la filtrabilidad disminuye (mayor Kw) a medida que aumenta el contenido de celulosa de la viscosa. Además puede observarse que a partir

de 9 % de celulosa el aumento del valor Kw es más pronunciado y significa un rápido empeoramiento de la filtración.

El grado de polimerización de la celulosa juega un papel importante dentro del proceso viscosa, ya que por ejemplo para lograr la viscosidad requerida en viscosa para una buena hilatura, es necesario que la celulosa presente en el álcali celulosa se depolimerice hasta un valor aproximado de 350. Este proceso es función fundamentalmente del tiempo, la temperatura y la concentración de algunos iones metálicos, como por ejemplo el hierro. En la figura 3 podemos observar para la pulpa de bagazo objeto de nuestro estudio, la tendencia que sigue la disminución del grado de polimerización (GP) en el álcali celulosa y en la viscosa para diferentes tiempos de envejecimiento a temperatura constante.

La dependencia existente entre el grado de polimerización del álcali celulosa y la viscosidad y filtrabilidad de la viscosa es un factor interesante de conocer cuando se trabaja con pulpas para disolver de nuevas fuentes, como es el caso del bagazo, ya que esto nos entrega los límites permisibles de variación del grado de polimerización sin perjudicar la filtración y así la posibilidad de evaluar el uso de esta pulpa en la elaboración de otros productos cuya tendencia es el aumento del

grado de polimerización como son las fibras de alto módulo en húmedo (HWM) y las polinósicas /2/. En la figura 4 se observa que por encima de un GP en el álcali celulosa de 420 aproximadamente, la viscosidad sobrepasa el valor de 120 segundos establecido como valor límite operable en la industria.

La figura 5 nos muestra que la tendencia a disminuir la filtración a medida que aumenta el grado de polimerización, no es muy pronunciada; sin embargo, de acuerdo con los valores de Kw el nivel de filtración se ve bastante afectado para valores de GP por encima de 400.

El grado de sustitución en viscosa resultó prácticamente invariable,

encontrándose los valores entre 50 y 55, tanto en el caso de las muestras con diferente contenido de celulosa como las de distinto grado de polimerización.

CONCLUSIONES

De acuerdo con los resultados obtenidos a nivel de laboratorio, podemos plantear que tanto el contenido de celulosa en viscosa como el grado de polimerización, influyen significativamente en las propiedades de filtración de la pulpa de bagazo y que con la información que de ello se deriva se puede realizar un análisis preliminar de las posibilidades de dicha pulpa para elaborar productos donde los factores estudiados intervengan de forma determinante.

TABLA 1

PROPIEDADES DE LA PULPA DE BAGAZO

Determinación	Método empleado	Valor obtenido
Alfa Celulosa (%)	TGL 8-2005	93,5
Pentosanos (%)	Markblatt IV/35/60	6,1
Cenizas (%)	TGL 20-102	0,14
GP	Método IPOC-RDA	623

GP = grado de polimerización promedio en cuoxam

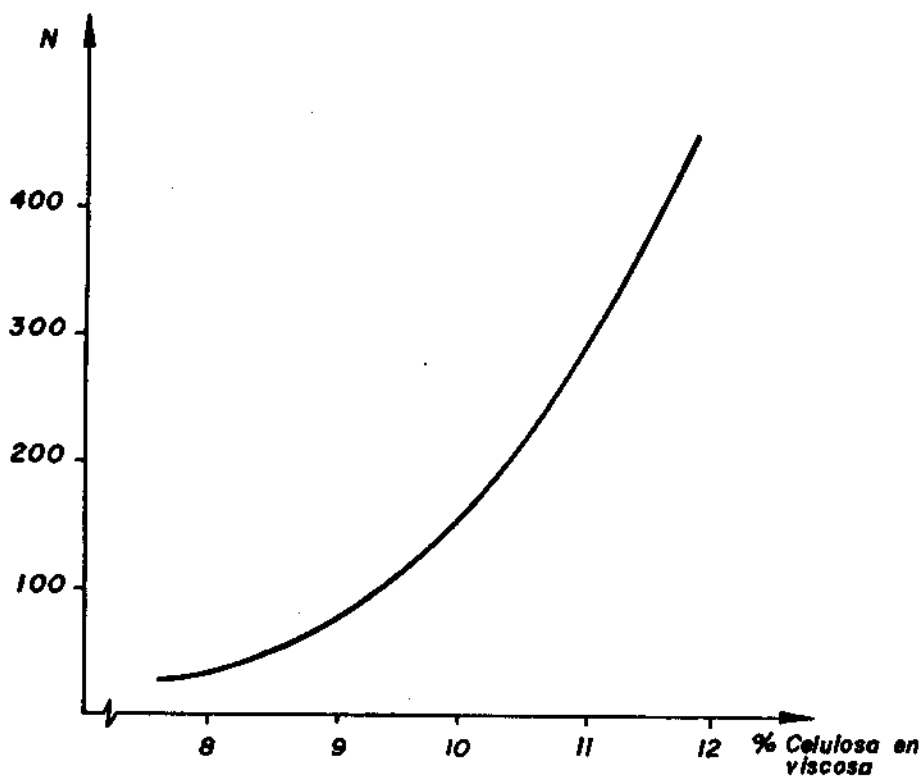


Figura 1. Influencia del contenido de celulosa de la viscosa en la viscosidad (N) de la misma

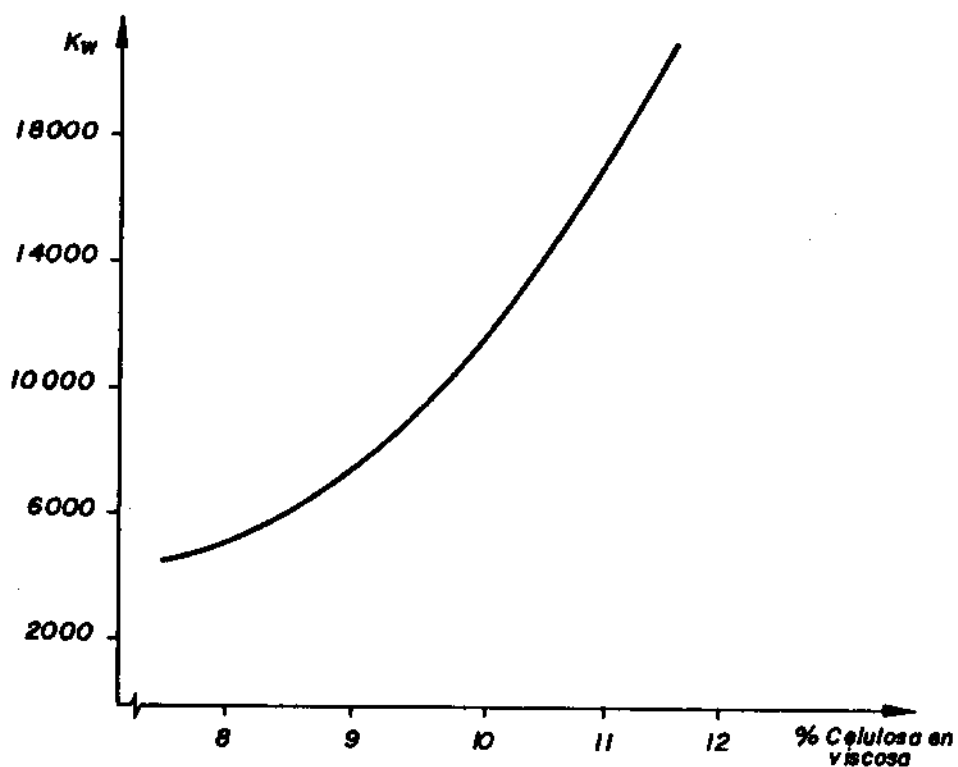


Figura 2. Influencia del contenido de celulosa de la viscosa en el valor de filtrabilidad K_w

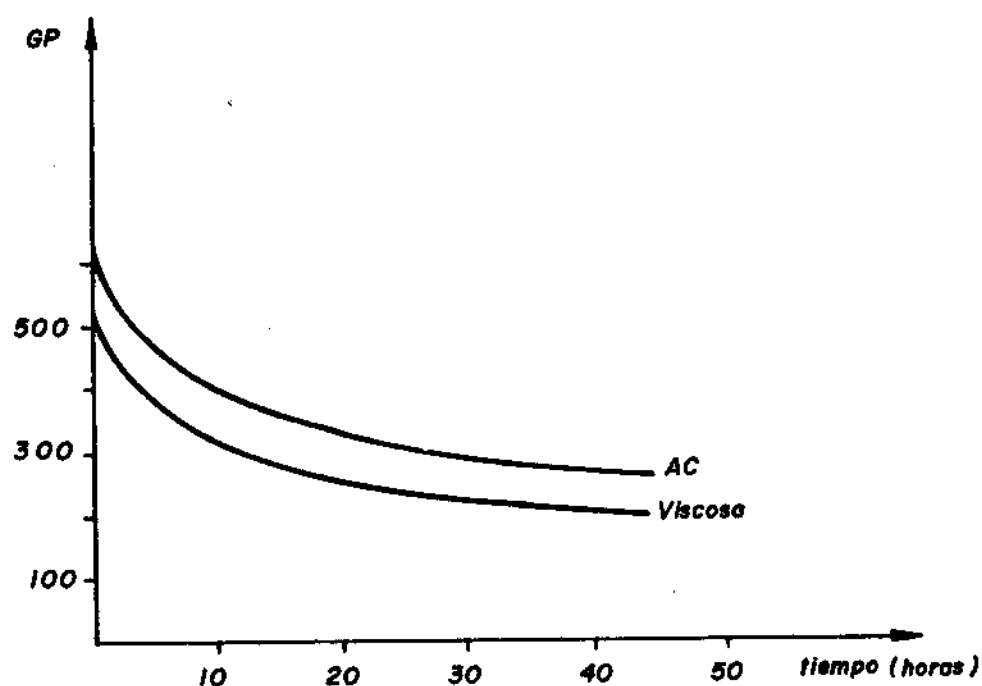


Figura 3. Variación del grado de polimerización (GP) en el álcali celulosa (AC) y la viscosa con el tiempo de envejecimiento

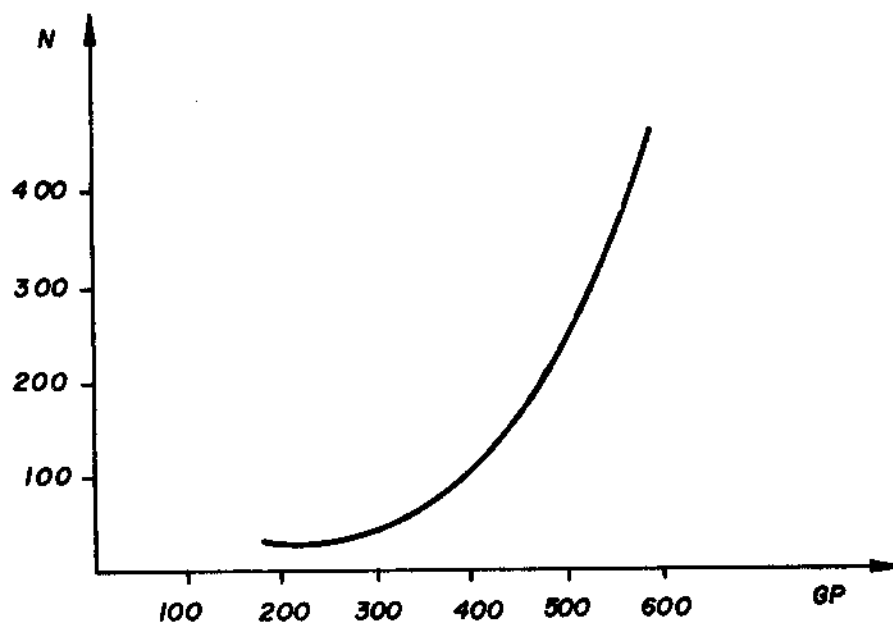


Figura 4. Influencia del grado de polimerización (GP) de la celulosa en la viscosidad (N) de la viscosa

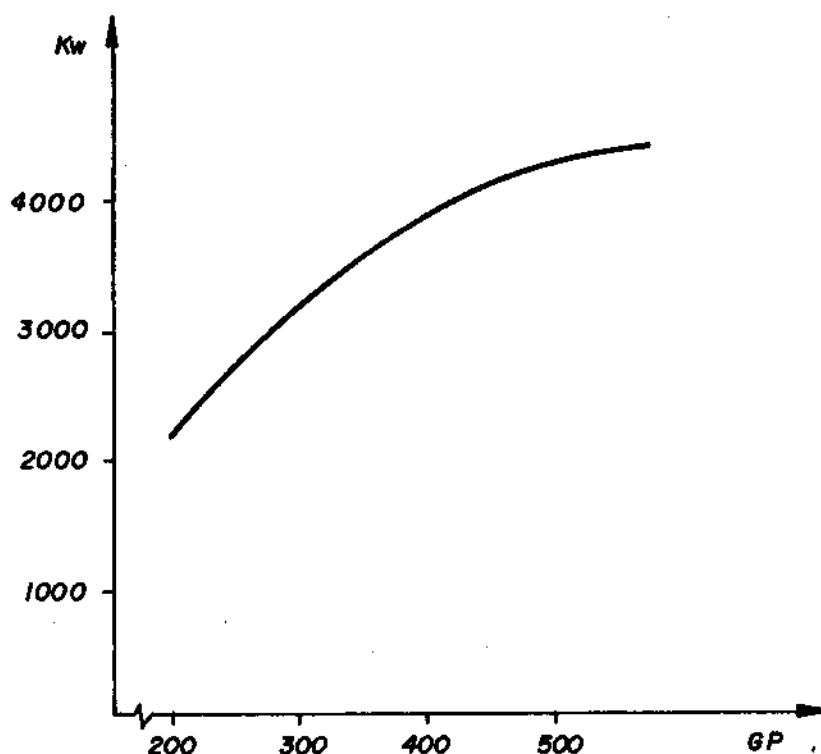
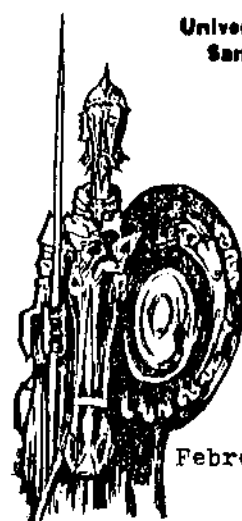


Figura 5. Influencia del grado de polimerización de la celulosa (GP) en la filtrabilidad (Kw) de la viscosa

BIBLIOGRAFIA

1. GÖTZE, K.: Chemiefasern nach Viskoseverfahren, RFA, Berlin/Göttingen/Heidelberg/New York, 625, 1976.
2. KAO CHICH, et al.: Cellulose Chemistry and Technology, 1980.

V CONFERENCIA
LINGUISTICO -
LITERARIA



Universidad de Oriente
Santiago de Cuba

Febrero, 1987

CALCULO DE LA TEMPERATURA DE EVAPORACION DE LOS COMPONENTES DE LA MUESTRA CON LA ADICION DE AGENTES TERMOQUIMICOS EN EL ANALISIS ESPECTRAL DE EMISION ATOMICA

J. A. FERNANDEZ G., C.L. LOPEZ R.

Universidad de Oriente

INTRODUCCION

La aplicación de reactivos termoquímicos a la muestra en el análisis espectral de emisión, ha resultado de gran utilidad en la elaboración de métodos analíticos altamente efectivos. Aunque hace algún tiempo el tema es objeto de atención de los investigadores, aún resulta de actualidad. Esto lo confirma el número apreciable de investigaciones que se ha dedicado a la elaboración de procedimientos analíticos y a la interpretación de los efectos observados. En el trabajo de Pujovskaya y col./1/ se estudiaron las reacciones que se producen al adicionar S_{romb} , $CuCl_2$, $AgCl$, NaF a las muestras que contenían WO_3 y Fe_2O_3 y se llega a la conclusión de que los agentes presentan evidentes ventajas en la separación del resto de los minerales analizados.

La influencia de los agentes fluorurantes y clorurantes en la

evaporación de Mo, W y Pb en el análisis de rocas, fue estudiada por Ivanova /2/, encontrándose un efecto apreciable en el aumento de la volatilidad de estos elementos.

Según Day y col. /3/ la acción de la mezcla $Ga_2O_3 \cdot SrF_2$ está determinada a favorecer las condiciones de excitación en el plasma y no incrementa la volatilidad de los elementos por formación de nuevos compuestos, en el caso del Al y el B se analiza la posibilidad de formación de fluoruros volátiles.

Yang /4/ estudió el comportamiento de algunos portadores espectroscópicos, entre los cuales se encuentran Li_2CO_3 , Ga_2O_3 , $AgCl$, CuF_2 , BF_3 y elaboró un método para la determinación de 14 elementos en indio de alta pureza.

Nesanelis y col. /5/ experimentaron con las reacciones de fluoruración empleando el polímero de tetrafluoruro de etileno, en presencia de polvo de grafito para la determinación de impurezas de titanio en una base de óxido de alu-

Presentado 5-10-85

© Universidad de Oriente

Revista Cubana de Química, Vol.II, No. 1, 1986

minio. Al parecer, con la aplicación de agentes orgánicos se alcanza una mayor efectividad en el proceso de halogenación que con el uso de reactivos inorgánicos. En este trabajo se demostró que se forman fluoruro y oxifluoruro de titanio volátiles, como resultado de la interacción de los componentes de la muestra y los productos de la destrucción térmica del polímero en la cavidad del electrodo de grafito.

El efecto ocasionado por la adición de sustancias orgánicas en la evaporación de un grupo grande de elementos en forma de óxidos, en el arco de corriente directa, fue analizado por Delyska y col. /6/. Como agente fluorurante se utilizó también el teflón, que conduce a la formación de compuestos volátiles con el Al, B, Bi, Mo y V en una matriz de polvo de grafito. Además se observó que los productos de la descomposición de tetralquil yoduro de amonio acelera de forma apreciable la evaporación de Cu, Ag y Sn. En el caso del bromuro de succinimida, aumenta la intensidad de la evaporación de As, Sn, Pb y Zn. La introducción en la muestra de dietilditiocarbaminato de sodio llevó a la sulfidación de Bi, Ge, Pb, Mo y Zn.

Entre estos trabajos, con el objetivo de fundamentar y dirigir las reacciones que tienen lugar en la cavidad del electrodo, se han realizado estudios termodiná-

micos por Frishberg y col. /7/ y por Pujovskaya y col. /1/; para analizar la influencia del reactivo adicionado en la temperatura de evaporación de los compuestos de interés, se aplicó el criterio $\Delta G_T^0 \leq 0$.

DESARROLLO

Selección del agente termoquímico

El conocimiento de la temperatura a que tienen lugar los procesos de evaporación con la adición de agentes termoquímicos, es un parámetro fundamental para la elección del reactivo adecuado, el cual tiene como objetivos aumentar la sensibilidad, disminuir el efecto matriz y aumentar la reproductibilidad y la exactitud del análisis.

En virtud de la reacción producida, la velocidad de salida de los vapores de la sustancia analizada hacia la zona del plasma varía apreciablemente. De esta forma el proceso de evaporación en presencia del agente termoquímico procede a una velocidad mayor si la temperatura del evaporador permanece constante con respecto a la temperatura a que tiene lugar la reacción original o hay una disminución sensible de la temperatura, si la velocidad de evaporación se mantiene invariable.

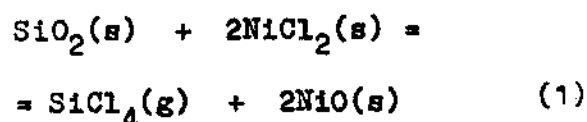
El procedimiento utilizado para evaluar la utilidad del agente termoquímico, ha consistido en calcular la disminución produci-

da en la temperatura de evaporación, representada por la diferencia entre las temperaturas de los procesos con la adición del reactivo y sin él.

En espectroscopía de emisión, como se ha planteado, la selección del agente termoquímico se ha basado en la aplicación del criterio $\Delta G_T^0 \leq 0$, para considerar que la reacción es termodinámicamente posible. Como se sabe, este principio es de consideración general para determinar el curso que toman las reacciones químicas; sin embargo, se ha establecido por varios autores /8, 9/, que cuando están presentes productos gaseosos, la aplicación de este criterio como definición del establecimiento del equilibrio químico, no es del todo correcta y en el cálculo de la temperatura de atomización ha conducido a valores de temperatura sobreestimados /9/, debido a que su cumplimiento requiere condiciones que se diferencian de aquellas a que tiene lugar el proceso de evaporación.

Lo anterior ha quedado confirmado por los resultados de los trabajos /10, 11/, donde se demostró que las presiones parciales de los vapores de los átomos es del orden de 10^{-3} a 10 Pa, en correspondencia con la temperatura a que tiene lugar la evaporación, mientras que la aplicación del criterio $\Delta G_T^0 = 0$, por ejemplo, requiere que las presiones

parciales de los productos gaseosos sean cercanas a 10^5 Pa. Así queda evidenciado que los procesos de evaporación en las condiciones del análisis espectral de emisión se producen a valores de $\Delta G_T^0 > 0$. Para ilustrar lo anteriormente expuesto se utiliza la reacción siguiente:



En esta reacción se muestra cómo el silicio se puede convertir en un compuesto volátil mediante la adición de cloruro de níquel, que hace la función de reactivo termoquímico.

La constante de equilibrio de la reacción (1) se expresa como:

$$K = p(\text{SiCl}_4) \quad (2)$$

entonces la presión parcial del SiCl_4 puede calcularse utilizando la expresión

$$\ln p(\text{SiCl}_4) = - \Delta G_T^0 / RT \quad (3)$$

Los valores de las presiones parciales de tetracloruro de silicio pueden calcularse de los valores del cambio de energía libre de la reacción (1). Los datos necesarios de la entropía y la entalpía de los componentes de la reacción para el cálculo del cambio de energía libre de la temperatura, se tomaron de los manuales de datos termodinámicos /12, 13/. En el gráfico 1 se presenta la dependencia del $\log p(\text{SiCl}_4) - 1/T$. De este grá-

fico puede obtenerse que las temperaturas a las cuales las presiones parciales de SiCl_4 alcanzan los valores de 10^{-1} y 10^5 Pa, son bastante diferentes.

En el trabajo /9/ se aplicó un procedimiento similar para el cálculo de la temperatura de aparición de un grupo de elementos, pero con la diferencia de que los valores de las presiones parciales de los productos de la reacción de descomposición térmica de los óxidos se estimó a partir de la concentración característica de los elementos investigados. Está claro que para evaluar la temperatura a que tiene lugar el proceso de evaporación, es necesario conocer las presiones parciales de las especies químicas analizadas. Los resultados obtenidos en los trabajos /9, 10/ para la presión mínima a la que comienza a registrarse la señal de absorción son similares, aunque se aplicaron procedimientos diferentes.

El método para el cálculo de las presiones parciales de los compuestos y elementos evaporados mediante la aplicación de las consideraciones cinéticas, es más general debido a que permite conocer no solo la presión parcial para la señal analítica mínima.

El modelo cinético aplicado en /10/ fue introducido primeramente en /14/, donde se asumió que la velocidad de evaporación estaba

determinada por la difusión de los átomos y moléculas en el gas que compone la atmósfera del atomizador. Este modelo consideraba a la muestra distribuida en forma de una capa monomolecular, posteriormente el modelo propuesto en /14/ fue reelaborado para hacerlo más adecuado a las condiciones reales en que se encuentra la muestra /15/. Esta última versión consideraba que la muestra estaba formada por un conjunto de partículas monodispersas de forma esférica. En este caso la constante de velocidad de evaporación, descrita por la ecuación de Langmuir, asume la forma

$$k = \frac{3 \text{MDp(M)}}{r_0^2 \rho RT} \quad (4)$$

En la ecuación anterior k es la constante de velocidad de evaporación; D , el coeficiente de difusión de los átomos o moléculas en el gas que circunda la superficie del atomizador; ρ , la densidad de la sustancia que se evapora; R , la constante general de los gases; T , la temperatura; M , la masa molar y $p(M)$, la presión de equilibrio de los vapores de la especie evaporada, que es característica de uno u otro mecanismo de evaporación.

En la formulación del proceso de evaporación se ha considerado que la muestra se encuentra en forma de partículas o gotas esféricas de radio r_0 , que en la etapa inicial del proceso varía po-

co y por ello es considerado constante.

Este modelo es bastante apropiado para describir el proceso de evaporación en los hornos de grafito, donde la composición de la muestra puede ser simplificada mediante un tratamiento previo por calentamiento. En el análisis por espectroscopía de emisión, la situación es más compleja, pero en una primera aproximación su aplicación pudiera ser considerada teniendo en cuenta que los resultados obtenidos estarían más cercanos a la realidad que los alcanzados mediante el método termodinámico aplicado. Esto es muy importante, por cuanto en espectroscopía de emisión ha existido la tendencia a no considerar la cinética en los cálculos de la temperatura de evaporación, por prevalecer la opinión de que no es fundamental /7/. Sin embargo, la evaporación procede a una velocidad menor que la que podría inferirse del valor de la constante de equilibrio para una temperatura dada, por esta causa no debe dejarse de considerar la influencia de la cinética en la temperatura de evaporación.

El modelo inicial informado en /14/ sirvió de base para el cálculo de la temperatura de atomización del óxido de aluminio /16/ y de otros óxidos /17/, partiendo del esquema de disociación térmica. Aunque este procedimiento ha

sido aplicado exclusivamente al estudio de los procesos de evaporación en los hornos de grafito, su empleo puede ser extendido a los demás atomizadores en que el proceso de evaporación se fundamenta en el calentamiento térmico, entre los que está incluido el arco.

Por otro lado, los hornos de grafito han servido de medio para el estudio de los procesos termoquímicos, lo que ha sido posible debido a las condiciones experimentales favorables, dada la excelente reproductibilidad en las mediciones de la señal de absorción y la regulación de la temperatura de calentamiento, que incluso ha permitido elaborar un método para medir la energía de activación y el factor preexponencial de la ecuación de Arrhenius /18/. Esto ha hecho posible confirmar los mecanismos de evaporación de numerosos elementos y establecer los regímenes en dependencia de la composición de la fase gaseosa /10, 11/. Así, de acuerdo con los resultados obtenidos del estudio del mecanismo de atomización por los autores de los trabajos /10, 14/ a los elementos Al, Cd, Ca, Cr, Bi, Pb, Mg, Mn, Sn, Zn, Na, Li, Sr, Ba y V les corresponde un mecanismo de descomposición térmica de óxidos; a K, Rb y Cs de hidróxidos /11/; mientras que a Co, Cu, Au, Fe, Ni y Ag de evaporación a partir de metal /19/.

Es necesario hacer algunas consideraciones con respecto al modelo representado por la ecuación (4). En esta expresión entran a formar parte de M y ρ de la sustancia desde la cual se evapora el elemento analizado, por tanto es necesario conocer la estequiometría del compuesto en estado condensado. Por otro lado, los datos de ρ aparecen en los manuales a temperatura normal y los procesos de evaporación que se estudian proceden a altas temperaturas. Otro parámetro de difícil obtención en la literatura es el coeficiente de difusión de los átomos y moléculas en diferentes medios.

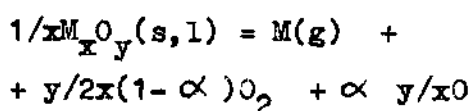
Al disponerse a aplicar el modelo anterior al estudio de los procesos termoquímicos en emisión, se presentan algunas dificultades adicionales que están ausentes en los métodos de absorción atómica. Uno de ellos es el efecto de ionización, que afecta apreciablemente la interpretación que puede hacerse de las curvas de evaporación, aunque esto puede ser corregido de acuerdo con la dependencia del grado de ionización con la temperatura. Lo anterior es necesario considerarlo si se propone calcular las constantes de velocidad a partir de las curvas de evaporación aplicando los métodos cuasi-estático y dinámico /20, 21/. De no tener en cuenta este factor, las curvas de evaporación no darían una imagen real de la velocidad.

El modelo analizado es simple y sólo describe la evaporación de sustancias desde una superficie abierta a la atmósfera. Este modelo se asemeja más al caso del método del residuo seco, pero no es aplicable para describir el proceso de evaporación de elementos o compuestos que se analizan en presencia de una matriz de difícil evaporación. Evidentemente que en estos casos es necesario elaborar modelos más complejos que permitan evaluar las temperaturas de evaporación de las especies analizadas.

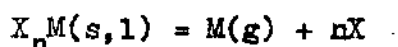
Esquemas de atomización

Las reacciones que tienen lugar en el cráter del electrodo en presencia de reactivos termoquímicos, con frecuencia dan lugar a un compuesto en fase condensada, desde el cual se efectúa la evaporación del elemento determinado. Partiendo de esta consideración, los esquemas de atomización se pueden presentar de la forma siguiente:

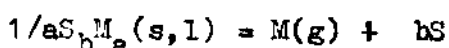
1. Descomposición térmica de óxidos (5)



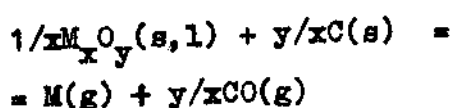
2. Descomposición térmica de haluros (6)



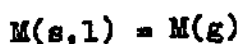
3. Descomposición térmica de sulfuros (7)



4. Procesos de reducción de óxidos con carbono (8)



5. Evaporación de metales (9)



No se presentan los casos de descomposición térmica de hidróxidos y de carburos por las causas siguientes: el caso de evaporación a través de hidróxidos metálicos se circunscribe a los metales alcalinos Na, K, Rb y Cs, mientras que la formación de carburos más bien tiende a incrementar la temperatura de atomización.

En la reacción (1) α es el grado de disociación de las moléculas de oxígeno, que depende de la presión parcial de O_2 y de la temperatura. La influencia de la disociación térmica de los componentes gaseosos es solo importante en el caso del oxígeno, debido a que los halógenos y el azufre se disocian completamente a altas temperaturas, el CO tiene una energía de disociación muy alta.

Es necesario aclarar que estos esquemas de atomización no abarcan todos los casos posibles. También existe la posibilidad de que el compuesto evaporado se produzca de la reacción entre los componentes de la muestra y el reactivo adicionado en calidad de agente termoquímico. En el análisis de emisión, este es un caso que puede presentarse con bastante frecuen-

cia, dado que no se hace un tratamiento previo de la muestra como en absorción atómica con el empleo de los hornos de grafito. Este es el caso representado por la reacción (1), en el cual se produce $SiCl_4$ gaseoso directamente de la reacción con el agente termoquímico.

Algunos agentes químicos dan lugar a productos gaseosos que poseen una energía de disociación alta. Precisamente en el arco la aplicación de reacciones termoquímicas está favorecida por la alta temperatura que el mismo puede alcanzar, que se diferencia apreciablemente de la temperatura de los electrodos, de esta forma el proceso de disociación térmica de las moléculas evaporadas está asegurado.

Mientras tanto en los hornos de grafito la formación de compuestos de alta volatilidad, que a su vez tienen una energía de disociación alta, es un inconveniente debido a que aumenta la absorción no selectiva y disminuye la eficiencia de la atomización. Con la introducción de la plataforma en los hornos de grafito, en calidad de dispositivo de evaporación, se han creado las condiciones para determinar algunos elementos a partir de una forma química de más fácil evaporación sin pérdidas en la efectividad de atomización /22/.
Cálculo de la temperatura de atomización

En los trabajos /10, 11/ se

han encontrado expresiones que relacionan la k de evaporación con los parámetros de la ecuación (4) y el potencial isotérmico-isobárico de la reacción de atomización correspondiente. Estas ecuaciones tienen en cuenta también la influencia de la disociación térmica de las moléculas de oxígeno en el proceso de atomización. Por ello, para calcular la temperatura de atomización de los elementos que siguen el esquema de atomización de óxidos, resulta necesario conocer la dependencia de α con la temperatura. Con este fin se utilizó la fórmula reportada en /10/, que permite calcular los valores de α a partir de los valores de la constante de disociación de las moléculas de oxígeno y de la presión parcial total de este elemento, visto como la suma de las presiones parciales del oxígeno molecular y atómico.

En la tabla 1 se presentan los valores de α con la temperatura en el intervalo de 1 400-2 100 °K. Es notable que la disociación térmica de las moléculas de O_2 solo es importante a partir de 1 700 °K y es prácticamente completa a 2 100 °K.

Para ilustrar el procedimiento aplicado al cálculo de la temperatura, se toma como ejemplo el esquema 5, cuya constante de velocidad de evaporación, de acuerdo con el modelo que describe la ecuación de Langmuir para la partícula esférica, se expresa por la relación:

$$k_5 = \frac{3 \gamma MD_0 T^{1/2-1}}{(273)^{n_0} r_0^2 \rho R} \exp \frac{\Delta S_T^0}{R} \exp \frac{-\Delta H_T^0}{RT} \quad (10)$$

Aquí ΔS_T^0 y ΔH_T^0 son los valores de la entalpía y la entropía de la reacción estudiada, γ es el factor de conversión de atmósfera a pascal.

La ecuación anterior puede reordenarse de manera que adquiera la forma

$$\left(\frac{\Delta G_T^0}{RT} \right) = \ln \frac{3 \gamma MD_0 T^{n-1}}{273^{n_0} r_0^2 \rho R k_5} \quad (11)$$

Sustituyendo los valores numéricos de los parámetros que forman parte de la fórmula (11) se calcula el valor de $(\Delta G_T^0/RT)$, para ello se toma como valor mínimo de k , 10^{-2} s^{-1} .

Los valores de D_0 , M y ρ se tomaron de la literatura, cuyas fuentes se señalan en la tabla 2. Sobre la base del mismo criterio que en /10, 11/ el valor de r_0 se tomó igual a 1 μm .

El valor de $(\Delta G_T^0/RT)$ encontrado por esta vía corresponde a las condiciones en que se produce el proceso de evaporación de manera que la concentración atómica sea suficiente para ser detectada por el método empleado para hacer las mediciones.

El procedimiento aplicado requiere de la construcción del gráfico $(\Delta G_T^0/RT) - 1/T$ a partir de los datos manuales de termodi-

námica /12, 13/. En este gráfico por interpolación se busca el valor de la temperatura que le corresponde al valor de ($\Delta G_T^0/RT$) calculado.

En la tabla 3 se presentan los valores calculados y experimentales de las temperaturas de atomización para 25 elementos. Los valores experimentales presentados en la tabla fueron tomados del resumen reportado en el trabajo /22/ para la temperatura de aparición de la señal de absorción de un gran número de elementos en el horno de grafito. En el caso de K, Rb y Cs se tomaron del trabajo /11/, mientras que para el Au y la Ag de /19/.

De los resultados de la tabla 3 puede inferirse que en general hay una buena correspondencia entre los valores experimentales y calculados. Para 12 elementos la diferencia entre los valores comparados es menor que 100 °K, para 10 está entre 100 y 200 °K y solo para 3 elementos es superior a 200 °K.

Por último se aplica el método estudiado al cálculo de la temperatura de evaporación del SiCl_4 , según la reacción (1). Para ello se asume que el mecanismo de evaporación se comporta como si el $\text{SiCl}_4(\text{g})$ se evaporara del $\text{SiCl}_4(\text{l})$, pero a diferencia que el proceso está regido termodinámicamente por la reacción (1). En el cálculo de ($\Delta G_T^0/RT$) se emplearon los valores de

$D_0 = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$, $M = 0,170 \text{ kg}$,
 $\rho = 1483 \text{ kg/m}^3$, $n = 1,75$; n y D_0 corresponden a los valores medios de los parámetros que se presentan en la tabla 3.

El valor de la temperatura, encontrado según el gráfico 1, es de 1259 °K, el cual corresponde a una presión parcial de las moléculas de SiCl_4 de $1,14 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$, para una k de 10^{-2} s^{-1} .

CONCLUSIONES

Sobre la base del estudio realizado sobre los procesos de evaporación en el análisis espectral, se pueden hacer las siguientes conclusiones:

1. El método termodinámico es aplicable al cálculo de la temperatura de evaporación de los componentes de la muestra, cuando se emplean reactivos termoquímicos, si se tienen en cuenta las presiones reales a las cuales se realizan las mediciones, aplicando el análisis espectral de emisión.
2. Las temperaturas calculadas por medio de la aplicación del método termodinámico son valores subestimados, debido a que el proceso de evaporación está determinado cinéticamente por la difusión de las especies químicas en el medio gaseoso en que se encuentra el atomizador.
3. El método cinético-termodinámico estudiado es aplicable al cálculo de la temperatura de evaporación con un grado de

aproximación aceptable, establecido esto mediante la comparación de los valores calculados con los de la temperatura

de aparición de un grupo de elementos, reportados para el horno de grafito.

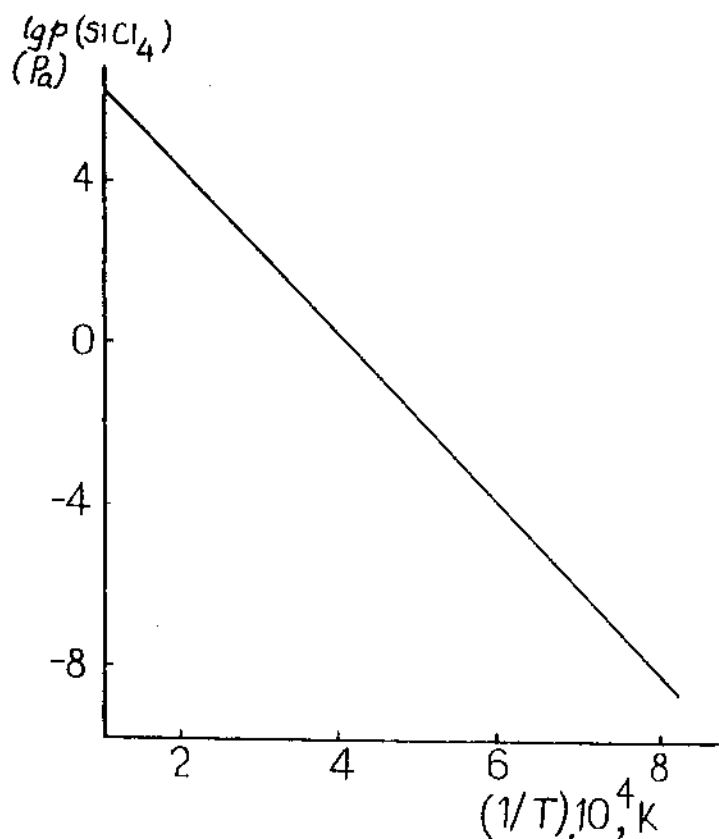


Gráfico 1. Dependencia del logaritmo de la presión parcial del tetracloruro de silicio en Pa con la temperatura según la reacción (1)

TABLA 1

DEPENDENCIA DEL GRADO DE DISOCIACION DE LAS MOLECULAS DE OXIGENO CON LA TEMPERATURA, PARA UNA PRESION TOTAL DE O_2 0,1 Pa

T, K	α (%)
1 400	0,09
1 500	0,40
1 600	1,45
1 700	4,39
1 800	11,72
1 900	29,49
2 000	53,33
2 100	98,41

TABLA 2

VALORES DE LOS PARAMETROS UTILIZADOS EN EL CALCULO DE LA TEMPERATURA DE ATOMIZACION

Elemento	Compuesto de partida	$D_a \cdot 10^5$ m^2/s /23/	M, kg /24/	ρ kg/m^3 /24/	n /23/
Ag	Ag	1,016	0,108	10 500	1,88
Al	Al_2O_3	1,325	0,102	3 965	1,90
Au	Au	0,907	0,197	1 930	1,92
Ba	BaO	0,886	0,153	5 720	1,72
Bi	Bi_2O_3	0,783	0,209	9 800	1,97
Ca	CaO	1,520	0,056	3 370	1,69
Cd	CdO	1,500	0,128	6 950	1,75
Co	Co	1,208	0,059	8 900	1,91
Cr	Cr_2O_3	1,300	0,152	5 210	1,88
Cs	CsOH	0,914	0,149	3 675	1,75
Cu	Cu	1,177	0,064	3 329	1,91
Fe	Fe	1,360	0,056	7 860	1,87
K	KOH	1,210	0,056	2 044	1,78
Li	Li_2O	2,549	0,030	2 013	1,83
Mg	MgO	2,200	0,040	3 650	1,66
Mn	MnO	1,950	0,071	5 445	1,76
Na	Na_2O	1,650	0,062	2 270	1,80
Ni	Ni	1,125	0,059	8 900	1,91
Pb	PbO	0,897	0,223	9 530	1,89
Rb	RbOH	1,059	0,102	3 203	1,76
Si	SiO_2	1,285	0,068	2 260	1,93
Sn	SnO_2	1,043	0,151	6 950	1,83
Sr	SrO	1,090	0,104	4 700	1,71
V	V_2O_3	1,500*	0,150	4 870	1,75*
Zn	ZnO	1,373	0,081	5 606	1,70

* valor estimado

TABLA 3

VALORES DE LA TEMPERATURA DE ATOMIZACION CALCULADOS POR EL METODO CINETICO-TERMO-DINAMICO

Elemento	T(calculada)	T(literatura)
Ag	1 119	1 120
Al	2 165	2 140
Au	1 317	1 325
Ba	2 025	2 200
Bi	1 022	1 130
Ca	1 941	1 820
Cd	946	775
Co	1 493	1 640
Cr	1 972	1 740
Cs	1 012	1 200
Cu	1 274	1 367
Fe	1 662	1 500
K	1 062	1 200
Li	1 373	1 400
Mg	1 841	1 530
Mn	1 495	1 510
Na	948	1 230
Ni	1 641	1 675
Pb	1 052	1 060
Rb	1 015	1 200
Si	2 261	2 300
Sn	1 555	1 620
Sr	1 947	2 100
V	2 207	2 280
Zn	1 150	1 100

BIBLIOGRAFIA

1. PUJOVSKAYA, V., E.N. SAVINOVA: Zh. Anal. Khim., t. 39, No. 5, pp. 842-846, 1984.
2. IVANOVA, G.F.: Zh. Anal. Khim., t. 21, No. 11, pp. 1307-13, 1966.
3. DAY, G.T., P.A. SERIN, K. HEYKOOP: Anal. Chem., v. 40, No. 4, pp. 805-807, 1968.
4. YANG, T.: Anal. Chem., No. 7, pp. 420-423, 1982.
5. NESANELIS, M.Z., et al.: Zh. Prikl. Spectrosc., t. 37, No. 4, pp. 548-552, 1982.
6. DELYSKA, A., CH. PRAVCEVA, I. DONCHEU: Acta Chim. Hung., v. 116, No. 3, pp. 235-243, 1984.
7. FRISHBERG, A.A., V.V. NEDLER, A.A. NESTEROVA: Zh. Anal. Khim., t. 34, No. 10, pp. 1877-1885, 1979.
8. KULIKOV, I.S., S.T. ROSTOVZEV, E.N. GRIGORIEV: Fundamentos físico-químicos de los procesos de reducción de óxidos, Nauka, Moscú, 1978.
9. BYRNE, J.P.: Aust. J. Chem., v. 32, pp. 249-255, 1979.
10. L'VOV, B.V., J.A. FERNANDEZ G.: Zh. Anal. Khim., t. 39, No. 2, pp. 221-231, 1984.
11. L'VOV, B.V., G.N. RYABCHUK, J.A. FERNANDEZ G.: Zh. Anal. Khim., t. 39, No. 7, pp. 1206-1212, 1984.
12. KIRIEV, V.A.: Métodos de cálculos prácticos en termodinámica de las reacciones químicas, p. 536, Moscú, 1975.
13. GURVICH, L.B., et al.: Propiedades termodinámicas de los compuestos individuales, Manual en cuatro tomos, Nauka, t. 1, 1978, t. 3, 1981, t. 4, 1982.
14. L'VOV, B.V., G.N. RYABCHUK: Zh. Anal. Khim., t. 36, No. 11, pp. 2085-2096, 1981.
15. L'VOV, B.V., A.S. SAVIN: Zh. Anal. Khim., t. 37, No. 12, pp. 1925-1932, 1983.
16. _____: Zh. Anal. Khim., t. 37, No. 12, pp. 2116-2124, 1982.
17. L'VOV, B.V., G.N. RYABCHUK: Spectrochim. Acta., v. 37B, No. 8, pp. 673-684, 1982.
18. BAYUNOV, P.A., A.S. SAVIN, B.V. L'VOV: Zh. Prikl. Spectrosc., t. 40, No. 3, pp. 357-362, 1984.
19. L'VOV, B.V., P.A. BAYUNOV, I.B. PATROV, T.V. POLOBENKO: Zh. Anal. Khim., t. 35, No. 10, pp. 1877-1883, 1980.
20. FULLER, C.W.: Analyst, v. 99, pp. 739-745, 1974.
21. SMETS, B.: Spectrochim. Acta, v. 35B, pp. 33-42, 1980.
22. L'VOV, B.V.: Spectrochim. Acta, v. 33B, pp. 153-193, 1978.
23. KATZKOV, D.A., I.L. GRINSHTEIN; L.P. KRUGLIKOVA: Zh. Prikl. Spectrosc., t. 33, No. 5, pp. 804-812, 1980.
24. Manual del químico, Red. B.P. Nikolsky, Moscú, Química, T-2, 1971.

CINETICA Y MECANISMO DE LIXIVIACION DEL SULFURO DE NIQUEL INDUSTRIAL EMPLEANDO LICORES QUE CONTIENEN DIFERENTES RELACIONES NH_3/CO_2

L. J. FIFFE, M. CASTELLANOS, G. GARAY

Universidad de Oriente

INTRODUCCION

La lixiviación de los sulfuros utilizando el oxígeno como agente oxidante se emplea para extraer el cobre, el cinc, el níquel y el cobalto, en soluciones ácidas o alcalinas de concentrados de sulfuros. La fase química de la lixiviación del sulfuro en presencia de oxígeno /1/, es un proceso complejo que comprende:

1. La absorción de las moléculas de oxígeno sobre la superficie reaccionante.
2. Formación del complejo activado.
3. Descomposición del complejo, formándose los productos finales.

En ausencia de oxígeno todos los sulfuros de hierro y metales no ferrosos son prácticamente insolubles en agua a menos de 773 °K; no obstante, en presencia de oxígeno, los metales pasan a la

solución. En dependencia de la temperatura y el pH de la disolución, la reacción de lixiviación transcurre con formación de azufre elemental o iones sulfato. En medio alcalino o neutro el azufre se oxida hasta sulfato, pasando por grados transitorios de oxidación, ocurriendo incluso reacciones de desproporción /2/.

En el presente trabajo se estudió la cinética y el mecanismo de la lixiviación del sulfuro de níquel, producto final de la Empresa Comandante Pedro Soto Alba, Moa, en soluciones de diferentes relaciones NH_3/CO_2 .

PARTE EXPERIMENTAL

La lixiviación del sulfuro de níquel industrial, se realizó en una instalación de laboratorio /3/, la cual permite mantener en la disolución concentraciones constantes de amoníaco y dióxido de carbono, y una temperatura constante con una precisión de $\pm 0,01$ °C.

En los experimentos se utilizó una muestra de sulfuro de níquel

Presentado 5-10-85

© Universidad de Oriente

Revista Cubana de Química, Vol.II, No. 1, 1988

industrial, cuya composición se presenta en la tabla 1. Con el empleo de análisis de difracción de rayos X para su caracterización, se determinó que el mismo corresponde a un monosulfuro de níquel no estequiométrico /4/, con defecto en el contenido de níquel.

Los intervalos de concentraciones y temperaturas estudiadas fueron seleccionadas de forma tal, que incluyeron los valores de los parámetros operacionales del proceso de lixiviación del níquel en la planta de Nicaro /5/.

Las soluciones carbonato amoniacales fueron preparadas mezclando cantidades proporcionales de amoníaco y carbonato de amonio, reactivos químicamente puros, y agua destilada. El análisis del contenido de dióxido de carbono y amoníaco fue realizado por métodos convencionales /6, 7/.

El estudio cinético se realizó mediante el muestreo periódico de la pulpa de reacción en los intervalos previamente establecidos. El análisis del contenido de níquel y sulfato fue realizado por métodos convencionales /8, 9/.

RESULTADOS

Sobre la base de los resultados experimentales obtenidos se construyeron gráficamente las funciones $\alpha = f(t)$ donde α representa el grado de disolución para los diferentes aspectos analizados:

- influencia de la concentración de amoníaco (en el intervalo de 60 - 120 g.L⁻¹)
- influencia de la concentración de dióxido de carbono (en el intervalo de 10 - 40 g.L⁻¹)
- influencia de la concentración de oxígeno disuelto (en el intervalo de presión parcial de oxígeno gaseoso de 0,0196 - 0,098 MPa).

En cada caso se determinó gráficamente la velocidad del proceso de disolución correspondiente al tiempo cero /1/, con el propósito de eliminar la influencia de los procesos reversibles.

En la tabla 2, se presentan los datos cinéticos determinados.

En todos los experimentos se determinó el contenido de sulfato en solución, en la tabla 3 se presenta el intervalo de concentración en que varió el contenido de sulfato en solución en función de los diferentes aspectos analizados.

DISCUSION

Al analizar el valor de la energía de activación aparente, en el intervalo de temperatura estudiado, se puede considerar que la reacción de disolución del sulfuro de níquel en soluciones amoniacales se lleva a cabo en una sola etapa controladora del proceso /1/. Dicho valor corresponde a procesos que transcurren en la zona difusiva /1/.

Como en el análisis de las funciones $\log V = f(\frac{1}{\sqrt{t}})$ para cada uno de los parámetros, no se encontró una dependencia lineal ($r = 0,289$), característica de los procesos de difusión interna, es de suponer que la difusión detectada en la región de temperatura estudiada corresponde a la difusión externa de los reactivos, y más probablemente del oxígeno a través de la doble capa de acuosa que rodea la partícula.

El orden de la reacción para la concentración de oxígeno disuelto indica una reacción de primer orden /10/, característica del fenómeno de agitación que es mantenida en los experimentos, lo cual se halla en correspondencia con la ecuación general del flujo de lixiviación en presencia de un reactivo gaseoso /1/.

$$j = \frac{(1/K_g) P}{K^+}$$

donde

j = flujo de lixiviación

P = presión del gas

K_g = constante de Henry

K^+ = constante que tiene en cuenta la constante de la velocidad de reacción, velocidad de agitación, velocidad de paso de aire a través de la disolución y la temperatura.

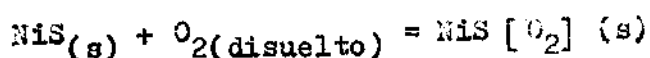
El orden de la reacción para la concentración de amoníaco es también cercano a la unidad, lo cual indica que no es posible destacar la difusión del amoníaco a través de la doble capa.

Con respecto a los resultados alcanzados en el orden de reacción para la concentración de dióxido de carbono, son comparables a los valores reportados para la disolución del níquel metálico en soluciones carbonato-amoniacaes /11/.

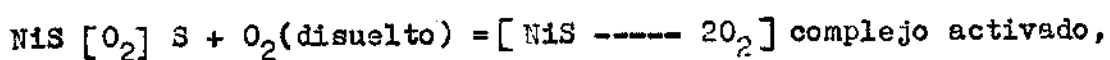
Analizando el contenido de sulfato en las soluciones finales de los experimentos, se observa que el mismo es bajo con respecto al contenido de níquel, esto indica que no todo el ion sulfuro libre se oxida hasta sulfato, sino que pasa por los grados transitorios de oxidación. En ninguno de los experimentos se observó la formación de azufre, lo cual era de esperar, ya que el mismo se desproporciona en medio básico a sulfuro y tiosulfato /2/.

De lo anterior se propone que en la zona de 303 - 333 °K, el proceso de disolución del sulfuro de níquel industrial con soluciones carbonato amoniacaes, puede estar representado por:

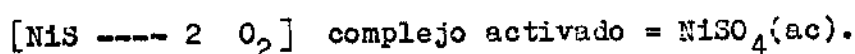
- transporte del oxígeno disuelto y del amoníaco a través de la doble capa,
- la hemosorción del oxígeno disuelto en los sectores activos de la superficie,



- c) adsorción del oxígeno sobre los sectores ya cubiertos y formación del complejo activado,



- d) descomposición del complejo formado con la transformación de los productos finales,



CONCLUSIONES

1. Por el valor de energía de activación aparente encontrado, puede considerarse que el proceso de disolución del sulfuro de níquel industrial en soluciones amoniacales transcurre en una sola etapa controladora del proceso.
2. En la región de 303 - 333 °K, el proceso de disolución del sulfuro de níquel industrial está regido por un proceso difusivo. Al comprobarse la ausencia de difusión interna, es probable que la disolución transcurra a través de la difusión externa del oxígeno y los reactivos a través de la doble capa acuosa.
3. En la lixiviación del sulfuro de níquel industrial con soluciones amoniacales, no todo el ion sulfuro se oxida totalmente, sino que una parte de éste pasa por los estados intermedios de oxidación.

TABLA 1

COMPOSICION DEL Sulfuro DE NIQUEL INDUSTRIAL

Componentes	%
Níquel	55,10
Cobalto	5,87
S (como sulfuro)	36,60
Sulfato	0,04

TABLA 2

DATOS CINÉTICOS DE LA LIXIVIACIÓN AMONÍACAL DEL SULFURO DE NIQUEL INDUSTRIAL

Parámetro determinado	valor	r
Orden de reacción		
NH_3 *	1,15	0,986
CO_2 *	-0,32	0,992
O_2 *	1,05	0,962
Energía de activación **		
303 - 333 °K	17,92	0,991

* temperatura de 313 °K

** valor expresado en k J mol⁻¹

TABLA 3

CONTENIDO DE SULFATO EN SOLUCIÓN EN FUNCIÓN DE LOS PARÁMETROS ANALIZADOS

Parámetro analizado	Intervalo de la concentración de sulfato ($\text{S}_{\text{SO}_4}^{2-}$ g.l ⁻¹)		
NH_3	0,24	-	0,28
CO_2	0,32	-	0,38
O_2	0,15	-	0,24
T	0,19	-	0,30

BIBLIOGRAFÍA

1. ZELIKMAN, A.M. y col.: Teoría de procesos hidrometalúrgicos. Editorial Metalurgia, Moscú, p. 117, 1975.
2. LATIMER, W.M.: Oxidation Potentials. Segunda Edición, Prentice Hall, Englewood, p. 70, 1953.
3. USTUGOV, G.P. y col.: Revista Científica de la Universidad de Oriente, Año II, No. 2, pp. 63-65, 1978.
4. BEITZ, W.: Z. Anorg. Chem., 288, pp. 294-300, 1936.
5. HERNÁNDEZ, S. y col.: Metalurgia extractiva de los minerales de níquel. Instituto Cubano del Libro, La Habana, p. 123, 1972.
6. N.S.: 01-05-01, 1974.
7. ____: 01-02-03, 1976.
8. ____: 01-06-01, 1974.
9. ____: 01-03-03, 1974.
10. MACKAY, D.R.: Trans. AIME, 212, pp. 301-309, 1958.
11. GRANDA, O., L.J. FIFFE: Tecnología Química, Año V, No. 2, pp. 13-20, 1984.

ESTUDIO DE LA SULFONACION DEL CORTE 350-480 °C DEL PETROLEO NACIONAL ISLA. PARTE I: OBTENCION DE TENSIOACTIVOS PARA RECUPERACION TERCIARIA DE PETROLEO

M. AREA, M.N. RODRIGUEZ, J.A. SISO

Centro de Investigaciones Químicas, MINBAS

INTRODUCCION

Motivado por el incremento de los precios del petróleo, se han desarrollado en los últimos años varios procesos encaminados a disminuir la saturación residual del petróleo en capa. Así al tradicional desplazamiento por inyección de agua se ha adicionado la inyección de agentes disolventes como el propano líquido, los alcoholes superiores, el gas de hidrocarburos, etc. /1/.

No obstante los incrementos de extracción logrados por estos sistemas, existen muchos casos en los que los desplazamientos miscibles con los disolventes antes mencionados no resultan ventajosos debido a las desfavorables relaciones de movilidad existentes entre el petróleo desplazado y la fase desplazante o a la necesidad de utilizar grandes cantidades de solventes. Estos inconvenientes son superados

mediante la utilización de las llamadas microemulsiones o soluciones micelares, en las que el agua, emulsionada en forma de microgotas, puede constituir hasta el 90 % de la fase desplazante /2/.

Para lograr estas microemulsiones se hace necesario introducir en el sistema agentes de superficie de alta efectividad. Dentro de los diferentes tensioactivos que se han propuesto con esta finalidad /3/ resultan los sulfonatos de petróleo los de mayor utilidad, por su alta actividad superficial y bajos precios /4, 5/.

Las técnicas generalmente utilizadas para la obtención de estos sulfonatos son la sulfonación con SO_3 /6, 7/ y la que utiliza óleum /8/. Esta variante es la de mayores posibilidades actuales en Cuba. En el presente trabajo se analiza la influencia que la relación óleum:petróleo y el tiempo de reacción ejercen sobre el % de sulfonación de un corte del petróleo crudo nacio-

Presentado 25-10-85

© Universidad de Oriente

Revista Cubana de Química, Vol. II, No. 1, 1986

nal Isla, así como las propiedades superficiales de los sulfonatos sintetizados relacionadas con la producción de zonas de máxima actividad superficial en función de la concentración de los mismos y a otras características del sistema como son su salinidad y la longitud de cadena del petróleo crudo a extraer.

PARTE EXPERIMENTAL

Como material a sulfonar se utilizó un corte del petróleo crudo Isla entre 350-480 °C por ser éste uno de los rangos de destilación más recomendados por la literatura para la sulfonación de cortes de petróleo /6, 9/, el agente sulfonante empleado fue el H_2SO_4 fumante de densidad 1,86 g/cm³ y 20 % de SO_3 .

Las corridas se efectuaron siguiendo un plan experimental 2² donde los factores eran el % de agente sulfonante con respecto a la masa de petróleo (X_1) y el tiempo de reacción (X_2). Los niveles para las variables se determinaron sobre la base de la literatura y a los resultados de un trabajo anterior /10/. Los mismos fueron 16,5 % y 30 % para X_1 y 45 y 90 minutos para X_2 . Con estas condiciones se obtuvieron 4 puntos experimentales, los que se replicaron para el cálculo de la varianza del error puro.

La sulfonación se realizó en un balón provisto de agitador, embudo goteador y termómetro sumergido en un baño de agua ter-

mostatizado a la temperatura de 45 ± 5 °C /6, 11/, haciendo gotear el óleum lentamente sobre el aceite. El producto obtenido se neutralizó con solución de amoníaco /11, 12/. Posteriormente, al sistema se le agregó 100 ml de la mezcla isopropanol/agua al 65 % con la finalidad de extraer los sulfonatos de la fase aceite /11, 12/ y se agitaba en un embudo separador produciéndose la separación en capas, las que eran analizadas por cromatografía de columna en silicagel/13/, determinándose de esta forma el porcentaje de aceite remanente (elución con cloroformo) y de sulfonatos (elución con etanol). *

Los sulfonatos de petróleo purificados según el sistema descrito, se caracterizaron por cromatografía de capa delgada utilizando placas impregnadas en silicagel y como sistema de solventes, butanol saturado con amoníaco, revelando con pinacriptol amarillo y luz ultravioleta (240 nm).

La actividad superficial de soluciones salinas (10 g/l NaCl y 1 M de isopropanol) de los sulfonatos, fue evaluada contra hexano, octano y decano (tensiones interfaciales) con la finalidad de conocer la mejor actuación de los mismos en dependencia del número de carbono alcano equivalente (NCAE) de un petróleo crudo /14/. Las tensiones interfaciales se determinaron a 25 °C en un tensiómetro tipo Du Nouy. Las solu-

ciones de tensioactivos se encontraban en el intervalo de $1 - 0,0065$ g/l. A partir de estos datos se calcularon gráficamente las concentraciones micelares críticas (CMC).

Para obtener cualitativamente la eficacia de los productos sintetizados se hicieron pruebas de barrido tal y como se plantea en /10/.

RESULTADOS Y DISCUSION

En la tabla 1 aparecen los porcentajes de sulfonatos de petróleo y de aceite remanente obtenidos en cada punto del diseño, observando que son similares los resultados obtenidos de las corridas 1, 3, 5 y 7 al compararlos con sus réplicas (corridas 2, 4, 6 y 8) tal y como demostró el ensayo de repetibilidad según prueba de Kochran /15/.

A partir de los datos de la tabla anterior se calculó el siguiente modelo en variables codificadas, el cual fue adecuado según el criterio de Fisher con 95 % de probabilidad estadística:

$$Y = 13,3 + 2,8 X_1 + 4,3 X_2 + 3,9 X_1 X_2$$

donde:

Y = % total de sulfonato

X_1 = % de óleum en forma codificada

X_2 = tiempo de reacción en forma codificada.

El análisis del modelo indicó, que a medida que aumenta el % de óleum y el tiempo de reacción, se hace mayor el % de sulfonatos, dentro del rango de trabajo estudiado. Además es significativa la interacción entre ambos factores, siendo su signo positivo, por lo que se puede afirmar que los mayores % de sulfonación se obtienen trabajando con los factores en estudio a sus niveles máximos, lo cual se comprueba con los valores de las corridas 7 y 8.

El análisis arroja el mismo resultado cuando se decodifica el modelo, cuya forma es:

$$Y = 30,55 - 1,293 \% - 0,393t + 0,025 \%t.$$

El tipo de modelo factorial 2^k no da evidencia de posibles óptimos dentro del rango de trabajo estudiado, pues es una función armónica y su laplaciano ($L = \sum d^2 y / dx^2$) es nulo, encontrándose el mejor valor en la frontera de la región estudiada. A fin de investigar si todos los aromáticos presentes en el corte de petróleo habían sido sulfonados, se realizó su análisis grupal por cromatografía de columna según el procedimiento descrito en /16/, obteniéndose que el mismo poseía 76,1 % de saturados; 18,4 % de aromáticos y 5,5 % de resinas-asfaltenos. Dado que son estas dos últimas fracciones las únicas capaces de sulfonarse y teniendo en cuenta que el % total

de sulfonatos en las corridas 7 y 8 es de alrededor de 24 %, semejante al total de aromáticos + resinas-asfaltenos (23,9 %); se puede considerar que bajo estas condiciones (30 % de óleum y 90 minutos de reacción) se obtiene la máxima sulfonación posible.

Un hecho interesante de la obtención de estos productos es la no repetibilidad de los volúmenes de fases obtenidos al agregar el isopropanol-agua. En la tabla 2 se presentan las diferencias entre los volúmenes de fases contenedoras de sulfonatos de las corridas del diseño (corridas 1, 3, 5 y 7) y sus duplicados (corridas 2, 4, 6 y 8). Las características de las tres fases formadas fueron:

(F₁) Fase superior: móvil y homogénea.

(F₂) Fase media: generalmente viscosa y oscura.

Fase inferior: básicamente acuosa.

El análisis cromatográfico de esta última fase mostró estar compuesta prácticamente de agua y sales, básicamente $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Dado que resultaba ilógico que ninguna de las réplicas repitiese los volúmenes de fase, se corrieron triplicados de algunas de las corridas del diseño, obteniéndose resultados que tampoco coincidieron con los anteriores, por lo que se pensó que no estaban ocurriendo separaciones de fases típicas sino que en F₁ y/o F₂ se

podrían haber formado sistemas microheterogéneos del tipo solución micelar o multifásico debido a la presencia de tensioactivos de alta efectividad superficial. De esta forma en la(s) fase(s) se encontrarían emulsionadas microgotas de las otras fases. Así los volúmenes relativos de F₁ y F₂ se harían dependientes de factores ajenos a las condiciones de síntesis como son la forma de agregar el solvente y la agitación.

Para hacer sostenible esta hipótesis, cabría esperar que en lugar de obtenerse la tradicional distribución de tensioactivos para la sulfonación de aceites, la que plantea que los sulfonatos de mayor masa se encontrarían en la fase superior (aceite) y los de menor en la inferior (17,18); se presentaría una distribución semejante de sulfonatos en ambas fases, dado que las gotitas presentes en el seno de las fases continuas de F₁ y F₂ serían los portadores de los tensioactivos que no se disuelven en dichas fases.

Esta suposición la corroboró el análisis realizado por cromatografía de capa delgada, mediante el cual se caracterizaron los sulfonatos obtenidos en cada una de las fases (figura 1). Los cromatogramas para cada corrida dan manchas con R_f iguales para ambas fases, mostrando solo diferencias en cuanto al tamaño e inten-

sidad de las mismas. Teniendo en cuenta las condiciones de síntesis, se puede apreciar que cuando se trabaja durante 45 minutos (corridas 1 y 3) no hay aparición apreciable de polisulfonatos ($R_f = 0,2-0,6$) solamente monosulfonatos ($R_f = 0,8-0,9$) y disulfonatos ($R_f = 0,7-0,8$). Al aumentar el tiempo y utilizar 10 % de óleum, se observa que empiezan a aparecer los polisulfonatos y cuando se sintetizan bajo las condiciones más severas (30 % de óleum y 90 mn) ya hay manchas apreciables de polisulfonatos.

Otro aspecto que contribuye a demostrar que los sistemas formados constituyen sistemas micelulares en equilibrio entre sí o con sistemas multifásicos, lo ofrece la gráfica de las composiciones de las fases F_1 y F_2 en un diagrama triangular. La figura 2 muestra cómo prácticamente todos los puntos de composición de la fase F_1 (básicamente solución micelar) y los puntos de composición de las corridas 5 y 8 de F_2 (que resultaron las únicas F_2 homogéneas) se ajustan sobre una curva binodal típica de sistemas micelares /19/. Los otros puntos de F_2 , los que presentaron características de ge-loide, corresponden a zonas por debajo de la curva, descrita por la literatura como zona multifásica /20/.

Ahora bien, las soluciones micelares se formaron al agregar

al petróleo sulfonado, el sistema isopropanol-agua, el que evidentemente no cumplió su objetivo separador, pero la formación de estas emulsiones no puede haber alterado el proceso de sulfonación (ocurrido con anterioridad) el cual, para las condiciones de este experimento, está condicionado por las variaciones de X_1 y X_2 , lo que quedó demostrado en la tabla 1.

Pasemos a continuación a estudiar el comportamiento de los sulfonatos obtenidos en el diseño en relación con su utilización en la recuperación terciaria de petróleo mediante la formación de sistemas micelares. Como es sabido el éxito de tales sistemas radica en gran medida en el logro de zonas de bajas energías superficiales entre la fase acuosa salina y el petróleo crudo. La ubicación de estas zonas está condicionada a varios factores, siendo los fundamentales la concentración de sulfonato, su balance hidrofílico-lipofílico, la longitud de la cadena de hidrocarburos de la fase aceite y la salinidad de la fase acuosa. Por este motivo se estudió la influencia de la salinidad en la actividad superficial de soluciones de sulfonatos de petróleo. En la figura 3 se muestra un ejemplo típico de este fenómeno comparado con un sulfonato comercial reportado por la literatura /21/. Como puede observarse el mínimo

obtenido para los productos sintetizados, ocurre a la concentración de 0,5 % de NaCl, muy inferior al obtenido para el comercial, por lo que los primeros migrarán más fácilmente a la fase aceite en el proceso de recuperación y no serán muy adecuados cuando el sistema es de una alta salinidad.

Para poder dar una explicación al valor mínimo de tensión superficial encontrado a una salinidad dada, se tiene que considerar que cuando la concentración de sal es nula, la máxima concentración del tensioactivo está presente en el agua. Al ir aumentando la salinidad ocurre un proceso de salting out migrando las moléculas de tensioactivo a la monocapa superficial, bajando así los valores de tensión superficial. Al incrementar aún más la salinidad del medio, salen más moléculas del seno del líquido y se forma una monocapa condensada de tensioactivo encima de la capa superficial la cual a su vez ha disminuido su concentración de tensioactivo por la alta concentración de sal del sistema.

Otro factor que influye sobre la obtención de bajas tensiones interfaciales, es el número de carbono alcano equivalente del petróleo crudo /21, 22/, parámetro de gran utilidad dado que la solución de tensioactivo se comportaría de forma similar frente a un hidrocarburo de longitud de

cadena igual al NCAE del petróleo en cuestión. Así se determinaron los NCAE que debían poseer los petróleos a los cuales se les va a aplicar los tensioactivos sintetizados, midiendo las tensiones interfaciales entre la solución de sulfonato y una serie de hidrocarburos de diferente longitud de cadena, obteniéndose un valor mínimo, en el que dicha longitud de cadena corresponde al NCAE del petróleo en cuestión. En la tabla 3 aparecen los valores de NCAE hallados.

En la figura 4 se muestra un ejemplo de la variación brusca de la tensión interfacial al aumentar el NCAE del petróleo, mostrando la utilidad de conocer este parámetro dada la posibilidad de adecuar el uso de uno o más tensioactivos en la recuperación de petróleo, que tengan la mejor acción superficial con respecto al mismo, con un NCAE dado. Nótese tal y como ha sido planteado por otros autores /21, 22/ el acentuado valor mínimo de tensión interfacial obtenido, lo que favorece notablemente la formación de la microemulsión.

El mecanismo molecular propuesto por Chan /21/ para explicar este fenómeno, se basa en que para un agente tensioactivo específico, al aumentar la longitud de cadena carbonada del aceite, el coeficiente de partición ($K = C_{\text{aceite}} / C_{\text{agua}}$) disminuye, decreciendo así la solubilidad del tensioactivo en la fase aceite y aumentando la

concentración del mismo en la fase acuosa salina. En la interfase, el tensioactivo aparece en forma de monómeros que van aumentando hasta llegar a la CMC. Es en este punto donde el valor de tensión interfacial o superficial se hace mínimo. Al seguir aumentando la longitud de la cadena carbonada del aceite, la concentración del tensioactivo en la fase acuosa se hace mayor que la CMC, disminuyendo el número de monómeros en la interfase al ser repelidos con mayor intensidad por un aceite cada vez más hidrofóbico.

La tabla 3 muestra que los valores de NCAE para los cuales se logran los mínimos valores de la tensión interfacial, se encuentran entre 6 y 8, lo que los hacen adecuados para la mayoría de los petróleos crudos, dado que según reportan Wide y col. /22/ todos los petróleos analizados por dichos autores presentan un NCAE entre 6 y 9. Para el caso de la corrida 5 y su réplica 6 no se logró la obtención de un gráfico con un valor mínimo de tensión interfacial para un NCAE dado.

Quizás el aspecto más importante dentro de las propiedades superficiales de los agentes tensioactivos utilizados en la recuperación de petróleo sea la actividad superficial de los mismos en función de su concentración y su tendencia a la micelización, dado que en la medida en que la CMC

sea más baja, menor será la concentración de tensioactivo requerido para formar la microemulsión /23/.

Los valores de CMC de los diferentes sulfonatos sintetizados se determinaron a partir del estudio de la forma en que varió la tensión interfacial de soluciones de los mismos frente a 3 alcanos diferentes (hexano, octano y decano). La figura 4 muestra la forma en que en general se produjeron estas variaciones para el caso del sulfonato de petróleo sintetizado según las condiciones de la corrida 2 y en la tabla 4 se reportan los valores de la CMC promedios calculados de cada uno de los productos sintetizados (corrida y réplica). Como se puede observar, las corridas de mayor tiempo de reacción (5, 6, 7 y 8) son las que poseen mayores valores de CMC, esto debe ser motivado por el hecho de que a estos tiempos se producen polisulfonatos, tal y como se observa en el cromatograma de la figura 1. Estos productos pueden tener una relación grupo sulfónico/hidrocarburo mayor que en los sistemas en que no se forman, por lo que la tendencia a la micelización debida a la disminución de energía libre de interfase (hidrocarburo/agua) se verá más contrarrestada por los acercamientos de grupos polares que en los sistemas sin polisulfonatos, por lo que la micelización resultará más difícil.

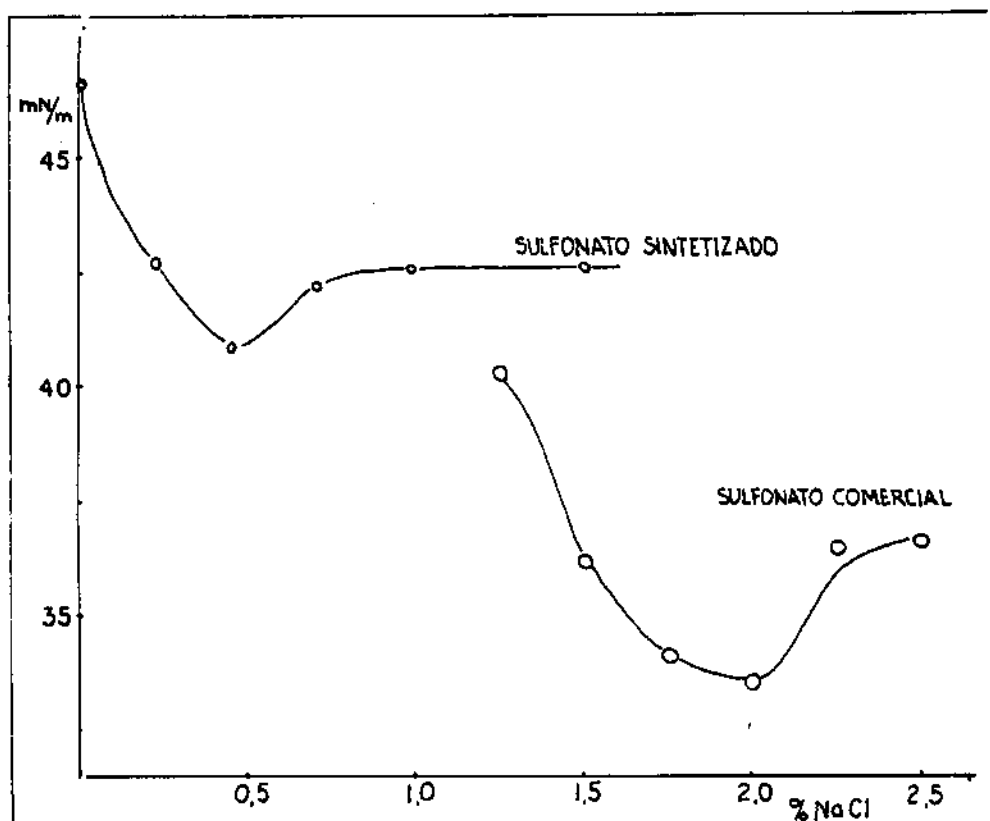


Fig. 3 Influencia de la salinidad sobre la actividad superficial de los sulfonatos de petróleo sintetizados y comparación con un producto comercial

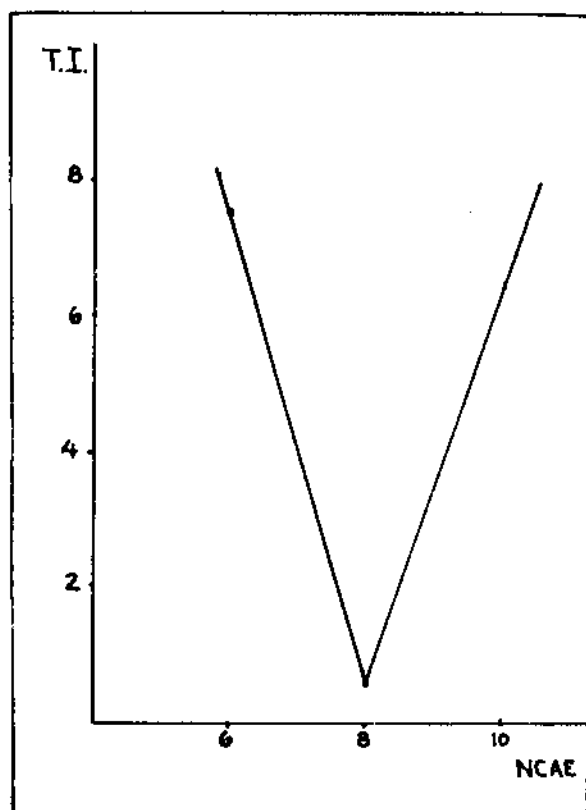


Fig. 4 Variación de la tensión interfacial al aumentar el NCAE

TABLA 2

CONDICIONES DE SINTESIS PARA LAS CORRIDAS DEL DISEÑO Y VOLUMENES OBTENIDOS PARA LAS FASES CONTENEDORAS DEL ACEITE Y LOS SULFONATOS

Corrida	peso petróleo (g)	peso óleo (g)	X ₁ (%)	X ₂ (mm)	F ₁ (ml)	F ₂ (ml)
1	51,58	8,5	16,5	45	77	54
2	59,18	9,7	16,5	45	47	63
3	50,78	15,2	30,0	45	30	66
4	48,30	14,5	30,0	45	16	40
5	47,90	7,9	16,5	90	35	21
6	48,70	8,0	16,5	90	10	44
7	48,10	14,4	30,0	90	58	30
8	50,10	15,0	30,0	90	30	72

TABLA 3

VALORES DE NCAE PARA LOS CUALES SE OBTIENEN LOS VALORES MINIMOS DE TENSION INTERFACIAL PARA CADA UNA DE LAS CORRIDAS DEL DISEÑO (NONES) Y SUS REPLICAS (PARES)

Corrida	NCAE
1	6
2	6
3	8
4	8
5	-
6	-
7	8
8	8

TABLA 4
VALORES DE CMC DE LOS SULFONATOS SINTETIZADOS

Corrida	CMC (g/l)		
	Hexano	Octano	Decano
1 y 2	$6,3 \times 10^{-2}$	$7,2 \times 10^{-2}$	$7,6 \times 10^{-2}$
3 y 4	$6,0 \times 10^{-2}$	$5,7 \times 10^{-2}$	$3,2 \times 10^{-2}$
5 y 6	$1,2 \times 10^{-1}$	$3,1 \times 10^{-1}$	$1,6 \times 10^{-1}$
7 y 8	$2,4 \times 10^{-1}$	$1,9 \times 10^{-1}$	$1,4 \times 10^{-1}$

BIBLIOGRAFIA

- BOGOMOLOV, A.I., et al.: "Química del petróleo y gas". Ed. MIR, p. 24, Moscú, 1984.
- CHAGOYA, E.: Rev. Inst. Mex. Pet., p. 29, octubre 1976.
- OPPENLÄNDER, K., M.H. AKSTINAT, H. MURTADA: Tenside Detergents, 17 (2) 57, 1980.
- FLOURNOY, K., J. MADDOX, J.F. TATE: Pat. Australiana 75,621, 1974.
- CAYIAS, J.L., R.S. SCHECHTER, W.H. WADE: J. Colloid Int. Sci., 59 (1) 31, 1977.
- BOCHKAREV, Y., A.P. MELNIK: Nefteip. Neftejímia, (7) 45, 1979.
- POTOLOVSKY, L.A., et al.: Neft. Neftejímia, (2) 18, 1979.
- GROGGINS, P.H.: Unit Process in Organic Synthesis. Ed. Mc. Graw Hill, New York, 1958.
- GAEVII, Ya. G.M., et al.: Nefteip. Neftejímia, (9) 36, 1979.
- ARES, M., et al.: "Sulfonatos de petróleo para recuperación de petróleo crudo". IV Seminario CIQ. La Habana, diciembre 1984.
- KUSTOV, C.K., L.G. SLEPCHENKO: Nefteip. Neftejímia, (11) 15, 1979.
- LOTOLOVSKY, L.A., et al.: Neft. Neftejímia, 1978, (12) 24.
- ASTM D3712-78 Standard method of analysis of oil soluble petroleum sulfonates by liquid chromatography.
- WADE, W.H., et al.: "Low interfacial tensions involving mixtures of surfactants". 51st Annual Fall Technical Conference and Exhibition of the Society of Petroleum Engineers of ADME. New Orleans, oct. 3-6, 1976.
- SAUTIN, S.N.: "Planificación de experimentos en la química y en la tecnología química". Leningrado, p. 6, 1975.
- ARES, M., et al.: "Caracterización cromatográfica de petróleos crudos nacionales". IV Seminario CIQ. La Habana, diciembre 1984.
- LESLIE, R.: Mfg. Chemist. 2, 417, 1950.
- SCHWARTZ, A.M., J.W. PERRY, J. BERCH: "Surface active agents", vol. I. Int. Publishers. New York, p. 93, 1958.
- WILLHITE, G.P., et al.: Soc. Pet. Eng. J., (12) 459, 1980.
- HEALY, R.N., R.L. REED: Soc. Pet. Eng. J., (10) 491, 1974.
- CHAN, K.S.: "The molecular mechanism for achieving ultralow interfacial tension" (no publicado).
- ANTONIEWICZ, P.R., R. RODRIGUEZ: J. Coll. Interf. Sci., 64 (2) 320, 1978.

23. DUPEYRAT, M., et al.: "Investigation of the physico-chemical mechanisms involved in oil water interfacial tension lowering". Université Pierre et Marie Curie. 1983 (no publicado).

Se agradece la colaboración prestada por la Lic. M. Villalba y las técnicas M. Laza, A. Fiol y L. Gramatges en la realización de los análisis de los productos sintetizados.

UNIDADES DEL SI			Unidades básicas SI
Magnitud física	Denominación	Símbolo	Definición
Longitud	metro	m	El metro es la longitud de la trayectoria recorrida, en el vacío, por la luz en $1/299\,792\,458$ de segundo. 17 CGPM (1982)
Masa	kilogramo	kg	El kilogramo es igual a la masa del prototipo internacional del kilogramo. (1 CGPM (1889) y 3 CGPM (1901).)
Tiempo	segundo	s	El segundo es la duración de 9192 631 770 periodos de la radiación correspondiente a la transición entre dos niveles hiperfinos del estado fundamental del átomo de cesio 133. (13 CGPM (1967), Resolución 1.)
Intensidad de corriente eléctrica	ampere ¹	A	El ampere es la intensidad de corriente constante que mantenida en dos conductores paralelos, rectilíneos, de longitud infinita, de sección circular despreciable y situados a una distancia de 1 m el uno del otro en el vacío, produce entre estos conductores una fuerza igual a $2 \cdot 10^{-7}$ newton por metro de longitud (CIPM (1946), Resolución 2, aprobada por la 9 CGPM (1948).)
Temperatura termodinámica	kelvin	K	El kelvin, unidad de temperatura termodinámica, es la fracción $1/273,16$ de la temperatura termodinámica del punto triple del agua. (13 CGPM (1967), Resolución 3 y 4.)
Cantidad de sustancia	mole	mol	El mole es la cantidad de sustancia de un sistema que contiene tantas entidades elementales como átomos hay en 0.012 kilogramo de carbono 12. Cuando se emplea el mole, las entidades elementales deben ser especificadas y pueden ser átomos, moléculas, iones, electrones, otras partículas o grupos especificados de tales partículas. (14 CGPM (1971), Resolución 3.)
Intensidad luminosa	candela	cd	La candela es la intensidad luminosa de una fuente que emite una radiación monocromática con una frecuencia de $540 \cdot 10^{12}$ hertz en una dirección determinada y cuya intensidad energética en esa dirección es de 1/683 watt por estereorradián (16 CGPM (1979), Resolución 3.)

LA ADSORCIÓN DE MERCURIO POR LA QUITOSANA DE LANGOSTA

C. PENICHE C., J.M. NIETO V.

Instituto de Química y Biología Experimental, Academia de Ciencias de Cuba

INTRODUCCION

La quitosana, aunque raramente presente en la naturaleza como tal, puede obtenerse por desacetilación extensiva de la quitina, un polímero distribuido ampliamente entre los animales inferiores, hongos y crustáceos. Así, por ejemplo, los exoesqueletos de langosta, camarón y cangrejo, que son desechos indeseables de las plantas de procesamiento de estos crustáceos, que se acumulan en cientos de toneladas anuales constituyendo una fuente de contaminación ambiental, son fuentes de materia prima para la obtención de estos polímeros.

Es por ello que las propiedades de la quitina y la quitosana han sido objeto de estudio por parte de numerosos investigadores durante los últimos años, quienes han mostrado su aplicabilidad en los más diversos campos /1, 2/. Se ha encontrado que las caracte-

rísticas físicas y químicas de estos polímeros varían en dependencia del material de partida y el método de obtención empleado, lo que sin dudas es consecuencia de los fuertes tratamientos ácidos y básicos involucrados en la obtención, que varían de una fuente a otra.

Una propiedad de la quitosana que ha recibido gran atención es su capacidad para interactuar con iones metálicos mediante la formación de quelatos /3/. Esta propiedad adquiere gran interés, entre otras, en su aplicación para la descontaminación de aguas residuales de plantas industriales continentales, de iones de metales tales como el mercurio, el cadmio y muchos otros elementos estables o radioactivos que pueden constituir un peligro para la vida.

Ramachandran Nair y Madhavan /4/ estudiaron las características de adsorción de quitosanas obtenidas a partir del camarón, el cangrejo, la esquila y el calamar para los iones Fe^{3+} , Co^{2+} ,

Presentado 25-10-85

© Universidad de Oriente

Revista Cubana de Química, Vol. II, No. 1, 1986

Ni^{2+} , Hg^{2+} y Cu^{2+} en disolución y mostraron diferencias en la capacidad de adsorción en dependencia de la fuente. En el presente trabajo se estudia la adsorción de Hg^{2+} por quitosana obtenida a partir de langosta.

PARTE EXPERIMENTAL

La quitosana utilizada fue obtenida a escala semi-industrial a partir de la langosta común (Panulirus argus) en el combinado pesquero La Coloma, en Pinar del Río. Las partículas de quitosana obtenidas fueron molidas y tamizadas al tamaño deseado. El grado de acetilación se encontró por espectroscopía infrarroja, usando el método de Peniche y colaboradores /5/, que era de 3 por ciento y el contenido de nitrógeno se determinó por el método de Kjeldahl y fue de 7,1 por ciento.

Las experiencias de adsorción se realizaron suspendiendo 0,1 g de quitosana en 10 ml de disolución de cloruro mercurico. A menos que se indique otra cosa, la concentración de HgCl_2 era 0,1 M; el pH 6,0; la temperatura 30 °C y el tiempo de agitación 3 horas. Después del tiempo señalado se filtraba la disolución y se determinaba la concentración de mercurio en el filtrado por adsorción atómica.

RESULTADOS Y DISCUSION

Influencia del tamaño de partícula y el tiempo de agitación

El efecto del tamaño de las partículas en la capacidad de adsorción se estudió utilizando muestras de quitosana con un tamaño de partícula inferior a 400 μm , quitosana precipitada según el método descrito por Muzzarelli /6/, que tiene una gran superficie específica y quitosana de 1,6 milímetros.

Los resultados no acusaron diferencias significativas entre la cantidad de mercurio adsorbido (que será expresada como gramos de Hg/gramo de quitosana) para la quitosana en polvo (1,08) y la de tamaño de partícula inferior que 400 μm (1,13). No fue así para la quitosana de 1,6 mm; que presentó una menor capacidad de adsorción (0,76). Esta diferencia se debe a la mucho menor área superficial asequible de la quitosana de 1,6 mm en comparación con las otras dos. En lo adelante todas las experiencias se realizaron utilizando un tamaño de partícula menor que 400 μm .

No se encontraron diferencias en las cantidades de mercurio adsorbido después de 3 y 24 horas de contacto, por lo que se infirió que 3 horas de agitación eran suficientes para garantizar el alcance del equilibrio.

Influencia del pH inicial de la disolución

Se conoce que la capacidad de adsorción de iones metálicos por la quitosana depende del pH de la disolución. En la figura 1 se muestra la capacidad de adsorción de la quitosana de langosta en el intervalo de pH 3,0 a 6,0. Se observa que en la zona de pH estudiada no varía apreciablemente la capacidad de adsorción de la quitosana de langosta.

Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Ramachandran Nair /3/ para la quitosana de esquila, sólo que en este caso, como veremos más adelante, la cantidad de mercurio adsorbido resultó inferior.

Influencia de la temperatura

Se estudió la capacidad de adsorción de mercurio de la quitosana de langosta en el intervalo de temperatura comprendido entre 30 y 80 °C. En la figura 2 se puede apreciar que el logaritmo del coeficiente de distribución, K_d , definido como la concentración de mercurio adsorbida dividida por la concentración de mercurio remanente en la disolución, aumenta linealmente con el aumento del recíproco de la temperatura. A partir de la pendiente de la recta se determinó la entalpia de adsorción del mercurio sobre la quitosana, que resultó ser -11,9 kJ/mol. El signo negativo es indicativo de la naturaleza exotérmica del proceso.

El valor obtenido es del mismo orden de magnitud, aunque de signo opuesto, que el obtenido para la entalpia de adsorción de uranio (en forma de uranilo) sobre el fosfato de quitina por Sakaguchi, Horikoshi y Nakajima /7/, que fue de 17,9 kJ/mol.

Influencia de la concentración de la disolución

Otro factor que ejerce una importante influencia sobre la capacidad de adsorción de un ion dado por la quitosana, es su concentración en la disolución. En la tabla 1 se muestra cómo el aumento de la concentración de la disolución por un factor de diez, incrementa aproximadamente 10 veces la capacidad de adsorción de la quitosana. Las experiencias se realizaron a las temperaturas de 30 y 50 °C y para ambas se observó el mismo comportamiento.

Un resultado similar obtuvieron Masri y Friedman /8/ al comparar la capacidad de adsorción de mercurio de la quitosana con la de otros polímeros quelatantes. En este trabajo encontraron una capacidad de adsorción de 1,425 g de Hg/g de quitosana cuando la concentración inicial de mercurio era 0,2 M y de sólo 0,100 g de Hg/g de quitosana, cuando ésta era 0,02 M. Es bueno señalar que en este estudio ellos encontraron que la quitosana era el polímero más efectivo para el mercurio en términos de capacidad y efectividad.

Comparación con quitosana de otras fuentes

De los resultados anteriores se desprende que, para comparar la capacidad de adsorción de mercurio por la quitosana de langosta con las de otras fuentes reportadas en la literatura, es necesario hacerlo manteniendo las demás condiciones iguales. En la tabla 2 se muestran los resultados obtenidos por Ramachandran Nair y Madhavan /4/ para quitosanas de cangrejo, camarón, calamar y esquila y se comparan con los obtenidos por nosotros para la quitosana de langosta. Ellos también utilizaron una disolución de 0,1 M de iones de mercurio y la misma relación sólido/líquido y temperatura que las empleadas en el presente trabajo. Se observa que bajo las mismas condiciones, la capacidad de adsorción de mercurio

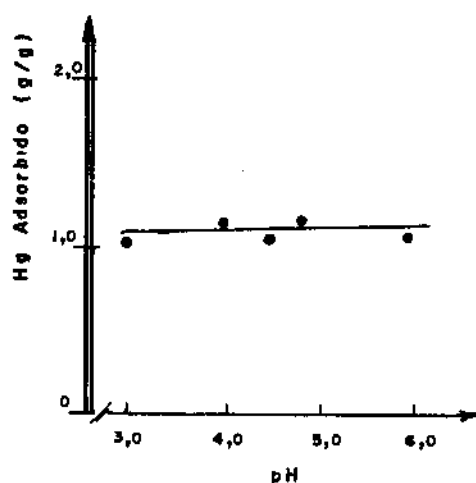


Fig. 1 Efecto del pH inicial sobre la capacidad de adsorción de mercurio de la quitosana (expresada en gramos de Hg por gramo de quitosana)

de la quitosana de langosta es muy superior a la obtenida para las otras fuentes.

Es necesario aclarar que la tendencia a aumentar la capacidad de adsorción de la quitosana con el por ciento de nitrógeno que se constata en la tabla, fue encontrada por ellos también para el Fe^{3+} pero esto no se cumplió para el CO^{2+} , el Ni^{2+} y el Cu^{2+} .

CONCLUSIONES

La elevada capacidad de adsorción de ion mercurio encontrada para la quitosana de langosta común (*Panulirus argus*) y la asequibilidad de su materia prima, permiten predecir su posible aplicación en la descontaminación de aguas residuales de plantas industriales e incluso sustituir con mayor eficiencia algunas resinas comerciales que se utilizan actualmente con este fin.

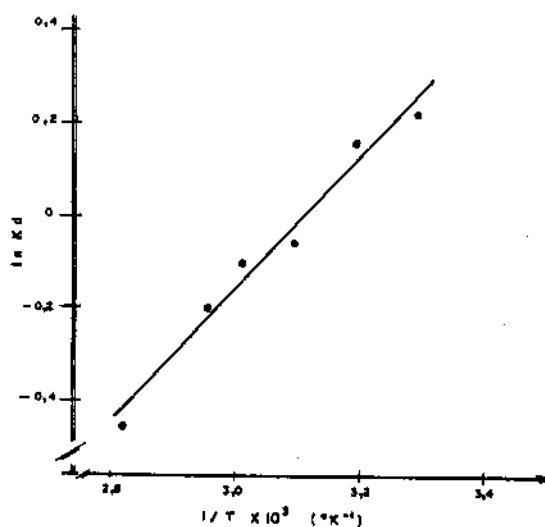


Fig. 2 Dependencia del logaritmo del coeficiente de distribución K_d , con el recíproco de la temperatura

TABLA 1

INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE MERCURIO EN LA DISOLUCION SOBRE LA CAPACIDAD DE ADSORCION DE LA QUITOSANA. SE AGITARON 0,1 g DE QUITOSANA DURANTE 3 HORAS CON 10 ml DE DISOLUCION DE HgCl_2 A pH 6,0

Concentración de Hg^{2+} en moles/l	Capacidad en mg de Hg/g de quitosana	
	T = 30 °C	T = 50 °C
0,1	1 100	971
0,01	181	142
0,001	10	10

TABLA 2

COMPARACION DE LA CAPACIDAD DE ADSORCION DE LA QUITOSANA DE LANGOSTA CON LA ENCONTRADA POR RAMACHANDRAN NAIR Y MADHAVAN PARA OTRAS FUENTES /4/

Quitosana	Contenido de nitrogeno (%)	Capacidad mg de Hg/g de quitosana
Cangrejo	6,7	321
Gamarón	6,2	341
Calamar	6,9	366
Esquila	7,0	411
Langosta	7,1	1 100

BIBLIOGRAFIA

- MUZZARELLI, R.A.A.: Chitin, 207-265, Pergamon Press, Oxford, 1976.
- _____: Carbohydr. Polymers, 3, 53-75, 1983.
- _____: Natural Chelating Polymers, Pergamon Press, Oxford, 1973.
- RAMACHANDRAN NAIR, K., P. MADHAVAN: Proc. Second International Conf. on Chitin/Chitosan. The Japanese Soc. of Chitin and Chitosan, Eds. Hirano, S., Tokura, S., 187-190, 1982.
- PENICHE COVAS, C., J.M. NIETO VILLAR, I. GARCIA ALONSO, J.R. FERNANDEZ BERTRAN: Bioorg. Ximia, 10 (9), 1248-1252, 1984.
- MUZZARELLI, R.A.A.: Anal. Chim. Acta, 54, 133-142, 1971.
- SAKAGUCHI, T., T. HORIKOSHI, A. NAKAJIMA: Agrio. Biol. Chem., 45 (10), 2191-2195, 1981.
- MASRI, M.S., M. FRIEDMAN: Environ. Sci. Technol., 6, 745-746, 1972.

INFLUENCIA DE LA ESTRUCTURA DEL SISTEMA $\text{NiO-MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ EN LA HIDRODESULFURACION DEL BENZOTIOFENO

V.M. VILLALBA, R. LOPEZ C., D. IRAOLA G.

Centro de Investigaciones Químicas, La Habana

INTRODUCCION

En los últimos tiempos, en calidad de catalizadores para los procesos de hidrodesulfuración (HDS), se emplean cada vez más los sistemas $\text{NiO-MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ /1, 2/. Estos catalizadores son compuestos químicos complejos, cuyos métodos de síntesis se mantienen prácticamente empíricos. Por esta razón resulta de interés adquirir información sobre la naturaleza química de las especies catalíticamente activas y de los compuestos que se forman durante su preparación.

La cinética de la HDS del benzotiofeno ha sido estudiada por varios autores /3, 5/; sin embargo, no se ha llegado a una conclusión definitiva sobre la influencia de las fases presentes en el catalizador sobre su actividad para esta reacción.

En el presente trabajo se estudian la HDS del benzotiofeno y

la influencia ejercida sobre la misma por las diferentes fases presentes en los sistemas estudiados.

MATERIALES Y METODOS

La muestra A fue preparada por impregnación de una $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ producida por la firma Houdry Hulls con una solución de heptamolibdato de amonio. La muestra B es el producto de reimpregnar la muestra A con una solución de nitrato de níquel. Después de cada impregnación, las muestras se secaron a 120°C durante 8 horas y se calcinaron a 550°C durante el mismo tiempo. La muestra C es un catalizador comercial de hidrotratamiento Ketjen 153-1.5E y la muestra D es una muestra experimental Ni-Mo soportada sobre $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$.

Las muestras se sulfuraron a presión atmosférica de acuerdo con el siguiente procedimiento: la temperatura se incrementó desde la ambiente hasta 400°C en 1 h en flujo de N_2 , el cual se cambió por una mezcla $\text{H}_2\text{S}:\text{H}_2$ 1:8 (molar) man-

Presentado 25-10-85

© Universidad de Oriente

Revista Cubana de Química, Vol. II, No. 1, 1986

teniéndose estas condiciones durante 4 horas.

Las mediciones de actividad se llevaron a cabo en un reactor a flujo formado por un tubo de acero inoxidable de 3,8 mm de diámetro interior y 0,5 m de largo a una presión de 2,0 MPa y temperatura de 280 °C. En las mediciones se utilizaron 0,5 g de catalizador mezclado con bolas de vidrio y se inyectaron mediante una bombasificadora a presión, 10 cm³ de una disolución de benzotiofeno (BT) en n-decano (relación molar 1:5) suficiente para alcanzar el estado estacionario, el flujo de hidrógeno se ajustó para una relación molar H₂:BT de 90.

Los productos fueron analizados en un cromatógrafo con detector de termoconductividad usando H₂ como gas portador (60 cm³ h⁻¹) y una columna de acero inoxidable de 1,5 m y 4 mm de Apiezon L al 20 % de Rysorb BLK 0,2-0,3 mm.

Los análisis térmicos diferenciales y termogravimétricos de las muestras se realizaron en un derivatógrafo MOM y los espectros infrarrojos se registraron en un espectrómetro PYE UNICAM SP 1100 en pastillas de 1 mg de muestra por 50 mg de KBr.

Los reactivos utilizados en las preparaciones fueron químicamente puros y los gases producidos por la BOC con un 99,5 % de pureza. El hidrógeno fue purificado con trampas de Pd-Al₂O₃ y secado con trampas de tamiz mole-

cular 13 X. Los restantes gases fueron utilizados sin previa purificación.

RESULTADOS Y DISCUSION

En la tabla 1 se muestra la composición de los catalizadores estudiados, las áreas superficiales y las constantes aparentes de velocidad de reacción para la HDS del bentiofeno.

Los valores de conversión de benzotiofeno fueron ajustados a una cinética de orden 1,5 con respecto al benzotiofeno y de orden 0 con respecto al H₂ de acuerdo con la expresión:

$$k_{BT} W (P_{BT}^0)^{0,5} / F = \quad (1) \\ = \left[1 / (1 - X_{BT})^{0,5} \right] - 1$$

Esta expresión fue empíricamente encontrada para la HDS de tiofeno /6/ pero puede ser considerada como una aproximación de expresiones más complicadas del tipo Langmuir-Hinshelwood.

Las áreas superficiales fueron estimadas por adsorción de N₂ a -196 °C de acuerdo con la isoterma BET.

En la tabla se puede observar que los catalizadores B y C presentan una composición química y área superficial similares. Sin embargo, la diferencia en actividad, expresada por la constante de velocidad para la HDS, es notable. En el caso de las muestras A y B que se diferencian por la presencia de NiO, los valores de

las constantes prácticamente no se diferencian entre sí.

Los espectros infrarrojos de las muestras no permiten llegar a conclusiones significativas sobre la estructura de estos sistemas, observándose en todos los casos una banda ancha poco resuelta entre 540 y 850 cm^{-1} que pertenece a la Al_2O_3 sobrelapada con las bandas de los molibdatos y posibles óxidos sencillos /7/, se observan además bandas a 1 650 y 3 500 cm^{-1} asociadas a la presencia de agua adsorbida coordinadamente.

En la figura 1 se muestran los termogramas de las muestras objeto de estudio. En todos los casos se presenta un pico endotérmico con pérdida de peso en el rango hasta 260 °C debida al agua débilmente adsorbida.

En la muestra C se observa, más claramente que en el resto de las muestras, un efecto exotérmico con pérdida de peso en el entorno de los 400 °C que puede ser asignado a la reducción con deshidratación de la superficie, como se sugiere en un trabajo anterior sobre la reductibilidad del sistema $\text{NiO-MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ /8/.

Para todas las muestras se observa un pico endotérmico en el entorno de 900 °C y además un pico exotérmico a 760 °C para las muestras B, C y D que aparece para la muestra A a 800 °C.

Como se puede observar en los termogramas de las muestras B, C y D, la intensidad de los efectos

a 760 y 900-920 °C varía de una a otra muestra y este fenómeno será objeto de un análisis más detallado.

Otros autores /9/ han estudiado por espectroscopía infrarroja el sistema $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ encontrando que para concentraciones inferiores a un 20 % de MoO_3 , se forma fundamentalmente molibdato de aluminio y que el mismo se descompone a temperaturas superiores a 900 °C. Por su parte Talipov /10/, basándose en datos de espectroscopía por reflexión, señala que para el sistema $\text{NiO-MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, se forma molibdato de aluminio, el cual se descompone sólo a temperaturas superiores a 900 °C observándose la sublimación del MoO_3 y su deposición en las partes frías del horno. Sobre la base de estas consideraciones, es posible suponer que el pico endotérmico con pérdida de peso a 900-920 °C está relacionado con la descomposición del $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$.

Con relación al efecto exotérmico observado a 760 °C, Silgelkovskaia y col. /11/ al estudiar el sistema $\text{NiO-MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ encontraron que la posición de este efecto varía con la concentración de MoO_3 y lo asignaron a la descomposición de compuestos superficiales de aluminio y molibdeno. Debe señalarse que el efecto fue reportado por los anteriores autores a 830 °C, planteándose que el corrimiento a 760 °C ocurre para concentraciones de MoO_3 en-

tre 20 y 25 %, lo que no concuerda con nuestros resultados experimentales. Estos autores señalan además que la intensidad del efecto es sensible a la concentración de NiO en la muestra.

Si se tiene en cuenta que según Jalif /12/, para estas concentraciones de molibdeno es difícil encontrar compuestos superficiales de aluminio y molibdeno diferentes del molibdato de aluminio, no está claro cuál sería según /11/ el compuesto superficial que produce el efecto exotérmico a 760 °C.

Según Talipov /10/, de acuerdo con el método de preparación del sistema NiO-MoO₃-Al₂O₃, se pueden formar espinelas de níquel además de molibdatos de níquel, aluminio y NiO. Este autor observó además en los espectros de reflexión, la formación de la espinela a 600 °C con níquel en posición tetraédrica y la migración, al aumentar la temperatura, del Ni²⁺ de la posición tetraédrica a la octaédrica a consecuencia de la influencia del MoO₃ (ya que en el sistema binario Al-Ni no se observó este fenómeno). Por consiguiente, es posible plantear que tal reorganización estructural podría dar origen al efecto exotérmico observado a 760 °C.

En general puede apreciarse que el efecto exotérmico a 760 °C, con independencia de cuál sea la transformación que lo produce, es sensible a la concentración de

NiO y puede ser una medida relativa del níquel presente en especies más fácilmente reducibles (recuérdese que el NiAlO₄ se reduce con extrema dificultad).

Como fue señalado en la publicación anterior /8/, el níquel presente en el catalizador influye en la reductibilidad del molibdeno y se propone que una disminución relativa del efecto a 760 °C indica un incremento de la concentración de níquel en especies reducibles. Hisahilleda /13/ sobre la base de mediciones de RPE concluye que el níquel y el cobalto tienen el mismo efecto sobre el catalizador de MoO₃-Al₂O₃, de modo que un mecanismo simplificado como el planteado por Nikischenko /14/ para el cobalto, podría ser propuesto para el níquel según:



ó $\text{Ni}^0 + 2\text{Mo}^{5+} \text{---} \text{Ni}^{2-} + 2\text{Mo}^{4+}$
pudiendo estar el Mo⁴⁺ involucrado en los sitios activos responsables de la actividad de HDS.

Por otra parte, si se tiene en cuenta que el pico endotérmico a 900-920 °C está relacionado con la descomposición del molibdato de aluminio, se propone que una disminución en la intensidad de este efecto indica un incremento en especies de molibdeno susceptibles de estar interactuando con el níquel.

Como puede apreciarse, la muestra más activa (C) presenta un

efecto endotérmico mucho menos intenso que la muestra B, lo que indica un mayor contenido de especies Ni-Mo en detrimento de la concentración de molibdato de aluminio en la muestra C; a su vez, esta muestra presenta un menor efecto exotérmico que sugiere una mayor concentración de níquel en especies reducibles de molibdenos que determine la reducción de este último hasta Mo^{4+} .

La muestra D presenta un efecto endotérmico poco intenso, lo que sugiere una elevada proporción relativa de especies Ni-Mo, pero presenta un efecto exotérmico intenso, que indica poca concentración de níquel en especies reducibles de Mo. El nivel de reducción de estas muestras fue, de acuerdo con /8/: $C > D > A > B$.

Al parecer, el SiO_2 favorece la interacción del MoO_3 con el NiO y no con la del Al_2O_3 .

La muestra B tiene una baja actividad comparable con la de la muestra A, lo que pudiera explicarse por la poca formación de especies Ni-Mo (efecto endotérmico intenso) y poco níquel en formas reducibles de Mo en función del procedimiento de preparación (intenso efecto exotérmico).

Como puede apreciarse, como requisito para alcanzar una alta actividad catalítica, es necesaria la presencia de una fase o agregado superficial donde interactúen el Ni y el Mo y donde este último se encuentre parcialmente

reducido a Mo^{4+} . Es lógico que exista una fuerte influencia de la coordinación del molibdeno en estos sistemas que no es posible discutir con los datos disponibles.

CONCLUSIONES

El pico endotérmico que aparece en los termogramas de los sistemas estudiados a 900-920 °C está condicionado por la descomposición del $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ y su intensidad está relacionada de forma inversa a la concentración relativa de especies de molibdeno susceptibles de interactuar con el níquel.

La intensidad relativa del pico exotérmico encontrado a 760 °C, puede estar relacionada con la concentración relativa de níquel presente en especies reducibles de Mo.

En la aparición de los sitios activos para la hidrodeshidrosulfuración del benzotiofeno, está involucrada la creación de fases o agregados superficiales donde coexisten el níquel y el molibdeno, encontrándose este último en estado de oxidación 4^+ .

Nomenclatura

- k_{BT} - Constante aparente de velocidad de reacción para la hidrodeshidrosulfuración del benzotiofeno
- W - Peso del catalizador
- P_{BT}^0 - Presión parcial inicial de benzotiofeno
- F - Flujo molar de benzotiofeno
- X_{BT} - Conversión fraccional de benzotiofeno

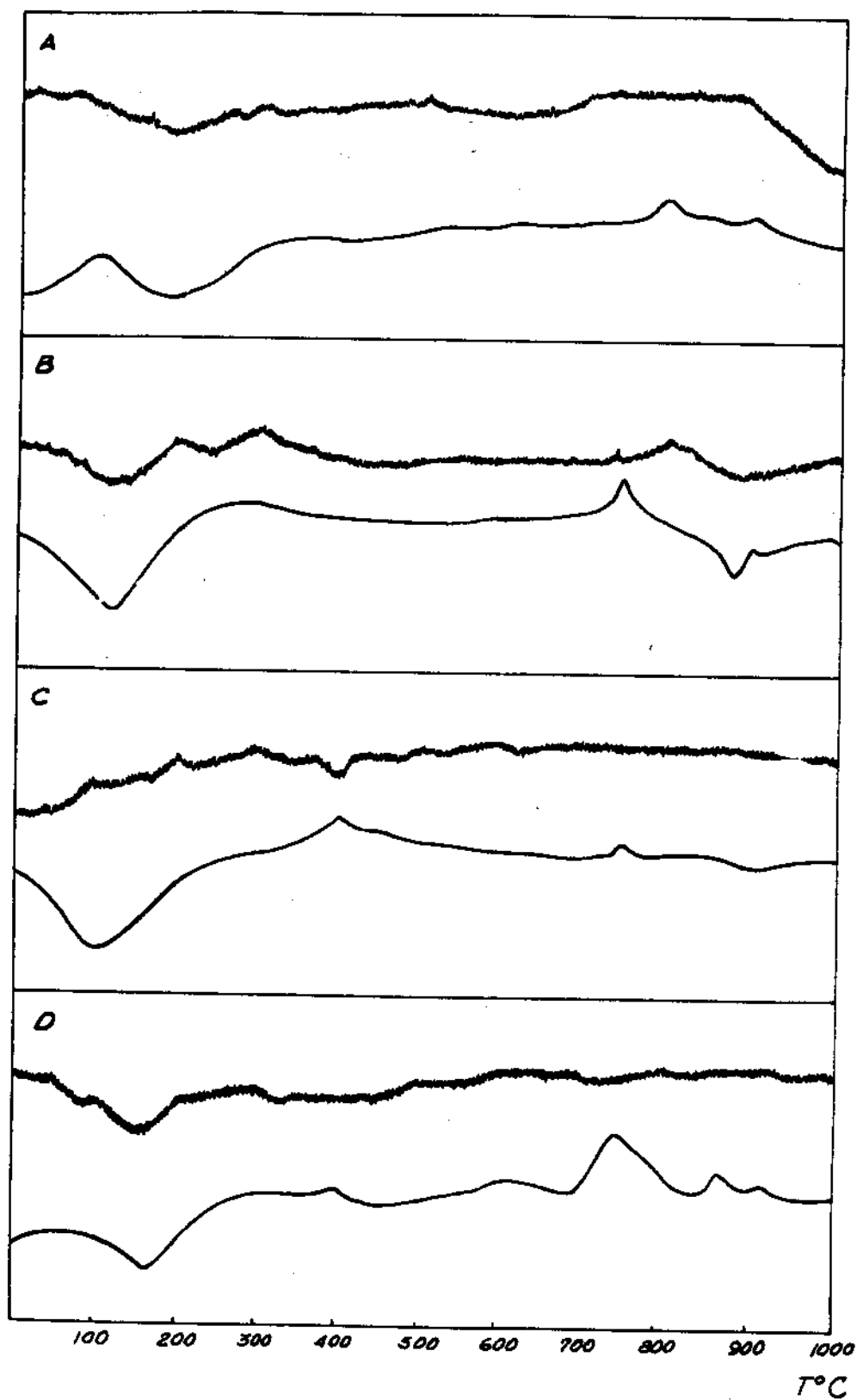


Figura 1. Análisis térmico diferencial y termogravimétrico de las muestras (el trazo superior corresponde al registro de DTG y el inferior al ATD)

TABLA 1

COMPOSICION QUIMICA, SUPERFICIES ESPECIFICAS Y CONSTANTES APARENTES DE VELOCIDAD DE REACCION PARA LA HDS DE BENZOTIENENO EN LAS MUESTRAS ESTUDIADAS

Muestra	Composición química % en peso				Superficie específica $m^2 g^{-1}$	k_{BT} $mol g^{-1} MPa^{0,5} h^{-1}$
	NiO	MoO ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂		
A	-	13,7	84,3	-	212	8,8
B	3,3	13,2	81,4	-	190	11,6
C	3,0	15,0	78,0	1,1	177	123,3
D	4,6	17,2	64,8	13,4	163	64,5

BIBLIOGRAFIA

1. KALIECHITS, I.V.: Khimia Protse-
sov Gidroblesserivania. Topliv.
CCCP, Moskba, TSNIITE Neftejim.,
1970.
2. BARTSCH, R., G. TANELIAN: J. Catal.
vol. 35, p. 352, 1974.
3. DALY, F.P.: J. Catal., vol. 51,
p. 221, 1978.
4. NAG, N.X., A.V. SAPRE, D.H. BRODE-
RICK, B.C. GATES: J. Catal., vol.
57, p. 509, 1979.
5. DEVANNEAUX, J., J. MAURIN: J. Catal.
vol. 69, p. 202, 1981.
6. UCHYTIL, J., L. BERANEK, H. ZAHRA-
NIKOVA, M. KRAUS: Appl. Catal. (en
prensa).
7. NYQUIST, P.A., R. KAGEL: Infrared
Spectra of Inorganic Compounds, USA,
New York, Academic Press, 1971.
8. LOPEZ CORDERO R., V.M. VILLALBA A-
GUAD, J. RIVERO MELO: Revista CNIC
(en prensa).
9. VOROVIEV, L.N., G.M. GILDINGERSH,
G. TALIPOV, I.V. JAKIMOV: Kinetika
i Kataliz, vol. 19, No. 2, p. 526,
1978.
10. TALIPOV, G., F.N. JAZANOV, V.N.
VOROVIEV: Kinetika i Kataliz, vol.
19, No. 4, p. 1015, 1978.
11. SILGELKOVSKAYA, V., et al.: Kineti-
ka i Kataliz, vol. 22, No. 4, p.
986, 1981.
12. JALIF, V.A., et al.: Kinetika i
Kataliz, vol. 19, No. 5, p. 1231,
1978.
13. HISASHILLEDA, N.T.: Bull. Chem.
Soc. Jap., vol. 48, No. 4, p. 1146,
1975.
14. NIKISCHENKO, S.B.: Avtoreferat
Kand. Diss., CCCP, Moskba, 1979.

REACCION DE COMPUESTOS NITROAROMATICOS CON ALCOHOLES. I. REACCION DE 2,5 DICLORONITROBENCENO CON ISOPROPANOL

J. ACEVEDO M., V. CALA, L.M. ALFONSO H.

Universidad de Oriente

INTRODUCCION

La reacción de compuestos halonitroaromáticos con alcoholes en medio básico es un tema ampliamente investigado y en la literatura aparece un gran número de trabajos dedicados a ello, tanto desde el punto de vista sintético como cinético.

De forma general, se puede plantear que en la reacción de compuestos halonitroaromáticos con alcoholes en medio básico, pueden presentarse tres tipos de reacciones competitivas que son las siguientes:

1. Reacción de sustitución nucleofílica del halógeno.
2. Reacción de reducción del grupo nitro por el alcoholato.
3. Reacción con formación del N-arilaminoácido (como una variante de la anterior).

Sobre los dos primeros tipos de

reacciones se encuentran reportados una gran cantidad de trabajos, por ejemplo /1, 6/, y es conocido que, como productos fundamentales de reducción del grupo nitro, se obtienen los compuestos azo y azoxi y también la amina correspondiente. El tercer tipo de reacción es relativamente poco conocida, encontrándose en la literatura sólo tres trabajos dedicados a esta reacción /7, 9/. Como resultado de sus trabajos Suter y Dains /7, 8/ plantearon tres condiciones como necesarias para la obtención de N-arilaminoácidos:

- sólo alcoholes con el agrupamiento $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ producen el aminoácido;
- necesidad de halógeno orto al grupo nitro;
- empleo de benceno como solvente:

estas condiciones fueron posteriormente rebatidas por Miller /9/ al trabajar con alcoholes secundarios y obtener N-arilaminoácidos en los cuales la parte ácida tiene menos átomos de carbono

Presentado 30-10-85

© Universidad de Oriente

Revista Cubana de Química, Vol. 11, No. 1, 1988

que el alcohol original y, además, reportó la no necesidad de presencia del átomo de halógeno en posición orto con respecto al grupo nitro y que la obtención del N-arilaminoácido ocurría también en medio alcohólico.

El presente trabajo trata de la reacción de 2,5-dicloronitrobenceno con isopropanol en medio básico, obteniéndose resultados que comprueban lo planteado por Miller /9/ y un nuevo producto no reportado para esta reacción.

PARTE EXPERIMENTAL

Alcohol isopropílico (22, 5 ml; 0,3 moles), sodio metálico (2,3 g; 0,1 mol) y 125 ml de benceno fueron calentados hasta disolución del sodio y dejada enfriar la mezcla de reacción; se adicionaron 10 g de I (0,052 moles) en 25 ml de benceno y se calentó a reflujo durante 2 horas, posteriormente se arrastró con vapor, obteniéndose un destilado A y un residuo B. Al destilado A se le evapora o destila la fase orgánica (benceno o alcohol), se acidifica, se filtra separándose I sin reaccionar y por posterior basificación, se obtiene II. El residuo B se filtra, obteniéndose una solución C y un sólido el cual es tratado con etanol caliente obteniéndose IV, al dejar enfriar la solución alcohólica, precipita V y al acidificar ligeramente la solución alcohólica resultante, precipita VI. La solución C, al ser acidifi-

ficada hasta pH=1, produce un sólido III el cual se recristaliza de etanol-agua.*

Los rendimientos de la reacción, empleando solamente alcohol como solvente, se muestran en la tabla 1.

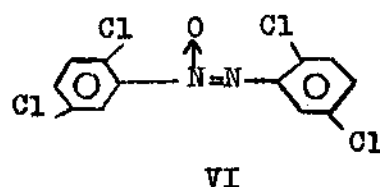
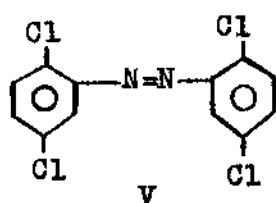
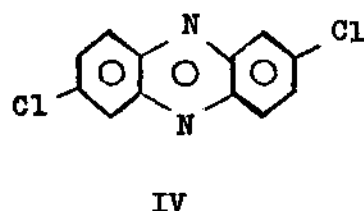
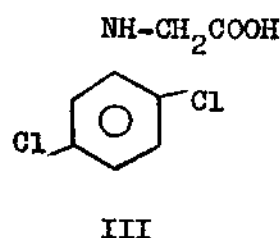
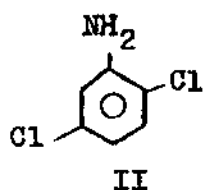
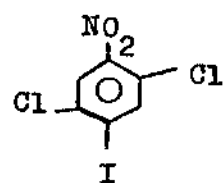
Los productos obtenidos fueron caracterizados por su punto de fusión, análisis elementales cuantitativos, espectros infrarrojos y de resonancia magnética nuclear protónica (tabla 2).

RESULTADOS Y DISCUSION

Trabajos preliminares en nuestros laboratorios corroboraron que no era necesario el uso del benceno como solvente al obtenerse, empleando el propio alcohol como solvente, los N-arilaminoácidos, siendo los rendimientos semejantes. Las condiciones experimentales usadas fueron semejantes a las reportadas por Suter y Dains /7, 8/. En la reacción entre 2,5-dicloronitrobenceno (I) e isopropanol (tabla 1), además de los productos de reducción del grupo nitro: amina (II), azo (V) y azoxi (VI), se obtuvo la N-2,5-diclorofenilglicina (III) y un producto amarillo-verdoso de alto punto de fusión que no se obtenía cuando se empleaba benceno como solvente o cuando se emplea n-propanol y que no aparecía reportado en la literatura en trabajos si-

* Cuando se utilizó el alcohol como solvente se añadió igual volumen que de benceno.

milares anteriores, el cual se comprobó ser la 2,7-diclorofenacina (IV), p.f. 268 °,



dado por los datos que aportó el análisis elemental, se deduce que debe poseer una fórmula empírica de C_6H_3NCl . En la literatura aparecen reportadas dos diclorofenacinas diferentes para las cuales se asigna el mismo punto de fusión, la 1,6 diclorofenacina, p.f. 266-7° /13/ y la 2,7-diclorofenacina, p.f. 266-8° /10/. Se llega a la conclusión que debe ser la 2,7-diclorofenacina dado el hecho de que partimos del 2,5-dicloronitrobenzoceno y que la fenacina obtenida debe formarse por la condensación entre dos moléculas de este compuesto y la liberación de dos átomos de cloro por molécula de fenacina formada, solo pudiendo ocurrir esto -formación de la fenacina y liberación de dos átomos de cloro- si la condensación ocurre por el carbono que se encuentra en posición dos, quedando así fijada la posición para la 2,7-diclorofenacina.

De ninguna manera pudiera ser una fenacina tetrahalogenada porque esto se excluye tanto por los resultados del análisis elemental cuantitativo, como por los valores reportados para el punto de fusión de algunas de estas fenacinas tetrahalogenadas /14/.

TABLA 1

RENDIMIENTO DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS

Prod. I	Prod. II	Prod. III	Prod. IV	Prod. V	Prod. VI
2,6 %	25 %	12,6 %	8 %	4 %	0,8 %
3,4 %	29 %	10,8 %	6,8 %	6 %	0,9 %

TABLA 2

CARACTERIZACION DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS

Prod.	p.f.(°C)	Análisis Elemental				Eq. Neut.	IR (cm ⁻¹)	RMN (ppm)
		Carb.	Hidrog.	Nitrog.	Halog.			
III	170-1	43,82	3,95	6,26	32,17	230	N-H 3 400	CH ₂ : 3,9(s)(2H)
	173-4/9/	43,16 _{calc}	3,21 _{cal}	6,34 _{calc}	32,22 _{calc}	220 _{calc}	COOH 2 800- 3 000 1 720	NH: 5,2-5,3(m)(1H) ArH: 6,5-7,5(m)(3H) COOH: 9,2-9,3 (s) (1H)
IV	270	58,24	2,83	11,02	28,63		ArH: 3 060	
	266-8/10/	57,85 _{calc}	2,42 _{cal}	11,27 _{calc}	28,46 _{calc}		C=N: 1 675 y 1 518 Arom het: 1 460 y 1 470 Arom tris: 1 060 y 1 070	
V	185	47,93	2,63	8,74	43,41		ArH: 3 080	ArH: 7,4-7,7(m)
	187-8/11/	45,00 _{calc}	1,88 _{calc}	8,75 _{calc}	44,31 _{calc}		1 670 y 1 510 N=N- 1 460	(6H)
VI	142-4	43,33	2,81	8,85	40,69		ArH: 3 100	ArH: 7,4-7,7(m)(6)
	146/12/	42,85 _{calc}	1,79 _{cal}	8,33 _{calc}	42,27		N=N- 1 570 0	(m) (6H)

BIBLIOGRAFIA

1. RALFORT, C.L., J.C., COLBERT: J. Amer. Chem. Soc. 48, 2652-62, 1926.
2. BASSANI, A., M. PRATO, W. QUINTILY, P. RAMPAZZO: J. Org. Chem. 45, 2263, 1980.
3. OGATA, Y., J. MIBAE: J. Org. Chem. 27, 2048-52, 1962.
4. SMITH, P.A.S.: The chemistry of open chain organic nitrogen compounds W.A. Benjamin Inc., vol. II, p. 422, 1966.
5. DE BOER, J.: The chemistry of nitro and nitroso groups, H. Feuer, Ed. Interscience Publishers, p. 487, 1969.
6. BUNNETT, J.F.: Quart. Rev. 12, 1-16, 1958.
7. SUTER, C.M., F.B. DAINS: J. Amer. Chem. Soc., 50, 2733-9, 1928.
8. DAINS, F.B., W.D. KENYON: Ibid, 53, 2357-64, 1931.
9. MILLER, R.F.: J. Org. Chem. 26, 386-91, 1961.
10. VIVIAN, D.L.: J. Amer. Chem. Soc. 73, 457-8, 1951.
11. TAKEI, K.: Bull. Chem. Soc. Jan. 40, 1538, 1967, segun Chem. Abstract 67, 90 481 t 1967.
12. NEWBOLD, B.T.: J. Chem. Soc. 6972-4, 1965.
13. PACHTER, I.S., M.C. KLOETZEL: J. Amer. Chem. Soc. 73, 4958-61, 1951.
14. MAFFEI, S., S. PIETRA, A. CATTANEO: Chem. Abstr. 48, 12 123 o, 1954.

PREFIJOS SI PARA LA FORMACION DE LOS MULTIPLOS Y SUBMULTIPLOS

Con ayuda de los prefijos SI, es posible formar los múltiplos y submúltiplos de las unidades SI, anteponiendo a cada unidad de medida, el prefijo conveniente.

Prefijo	Símbolo	Factor
exa	E	$10^{18} = 1\ 000\ 000\ 000\ 000\ 000\ 000$
peta	P	$10^{15} = 1\ 000\ 000\ 000\ 000\ 000$
tera	T	$10^{12} = 1\ 000\ 000\ 000\ 000$
giga	G	$10^9 = 1\ 000\ 000\ 000$
mega	M	$10^6 = 1\ 000\ 000$
kilo	k	$10^3 = 1\ 000$
hecto	h	$10^2 = 100$
deca	da	$10^1 = 10$
deci	d	$10^{-1} = 0,1$
centi	c	$10^{-2} = 0,01$
milli	m	$10^{-3} = 0,001$
micro	μ	$10^{-6} = 0,000\ 001$
nano	n	$10^{-9} = 0,000\ 000\ 001$
pico	p	$10^{-12} = 0,000\ 000\ 000\ 001$
femto	f	$10^{-15} = 0,000\ 000\ 000\ 000\ 001$
atto	a	$10^{-18} = 0,000\ 000\ 000\ 000\ 000\ 001$

Resúmenes

Abstracts

EFEECTO DE LA DESLIGNIFICACION SOBRE LA DISTRIBUCION DEL GRADO DE POLIMERIZACION DE LA CELULOSA DEL BAGAZO DE LA CAÑA DE AZUCAR

C. de la Guardia, S. Prieto, G. Rodríguez

El establecimiento de un método para obtener la distribución del grado de polimerización de la celulosa presente en el bagazo de la caña de azúcar fue objetivo de un estudio anterior /1/. Preliminarmente, se demostraron las afectaciones ocurridas sobre la celulosa nativa al emplear una previa deslignificación del material original. .

En este trabajo se comparan los resultados obtenidos sobre las curvas de distribución del grado de polimerización de la celulosa al utilizar dos técnicas de deslignificación. De acuerdo con las evidencias encontradas, en ambos casos se afecta significativamente la distribución del grado de polimerización del polímero original cuando la muestra es sometida directamente a estos procesos.

DELIGNIFICATION EFFECT ON THE DEGREE OF POLYMERIZATION OF THE CELLULOSE PRESENT IN THE SUGAR CANE BAGASSE

C. de la Guardia, S. Prieto, G. Rodríguez

The establishment of a procedure for the determination of the distribution of the degree of polymerization of the cellulose present in the sugar cane bagasse was the subject of the previous work /1/. In a preliminary way the modifications produced on the native cellulose when carrying out a previous delignification of the original material were shown.

In this work a comparison of the results obtained from the curves of distribution of the degree of polymerization of cellulose when two different techniques were employed is made. It became evident that in both cases the degree of polymerization of the original polymer is affected significantly as a result of being subjected to these procedures.

INTERACCION DEL BIS (ACETILACETONATO) DIACUONIQUEL (II) SOLIDO CON COMPUESTOS HETEROCICLICOS NITROGENADOS

O. Area, V.N. Spevak, T. Guerra

Se estudió la interacción del bis (acetilacetato) diaquoníquel (II) sólido con compuestos heterocíclicos nitrogenados en fase vapor. Se obtuvieron por esta vía de reacción heterogénea de sustitución de ligandos, complejos mixtos de níquel (II) del tipo Ni (L)2(acac)2, en el cual (acac) es el ion acetilacetato y L es la piridina (C5H5N) y su metil y dimetil derivados, como la -picolina (C6H7N) y 2,6 -lutidina (C7H9N) respectivamente.

Los complejos mixtos fueron identificados mediante técnicas de análisis químico

elemental, determinaciones de conductividad molar, momentos magnéticos y espectroscopía I.R.

BIS (ACETYLACETONATE) DIAQUONICKEL (II) INTERACTION WITH NITROGENATED HETEROCYCLIC COMPOUNDS

O. Area, V.N. Spevak, T. Guerra

It was searched the interaction between bis (acetylacetonate) diaquonickel (II) and nitrogenated heterocyclic compounds in steam phase. It was obtained by this method, several mixed complexes of nickel (II) of general formula $Ni(L)_2(acac)_2$ in which (acac) is the acetylacetonate ion and L is pyridine (C_5H_5N) and their methyl and dimethyl derivatives, as picoline (C_6H_7N) and 2,6 lutidine (C_7H_9N) respectively.

The mixed complexes were identified by means of techniques of elemental chemical analysis, determinations of molar conductivity, magnetic moments and I.R. spectroscopy.

ESTUDIO DE LA DISTRIBUCION DEL GRADO DE POLIMERIZACION DE LA CELULOSA DEL BAGAZO EN EL PULPEO QUIMICO

S. Prieto, C. de la Guardia, G. Rodríguez, M. Benítez, A. Chang

En trabajos anteriores se pudo establecer un método viscosimétrico para obtener la distribución del grado de polimerización (DGP) de la celulosa en la pulpa para disolver de bagazo /1/, y en el bagazo de la caña de azúcar /2/. En ambos casos, se estableció la metodología para efectuar el fraccionamiento por precipitación a partir del derivado nitrado de la celulosa, empleando la mezcla acetona-agua como sistema disolvente - no disolvente.

En el presente estudio se analiza la variación de la DGP de la celulosa presente en las muestras extraídas de las distintas etapas más relevantes del pulpeo químico (pre-hidrólisis sulfato).

Según los resultados encontrados, se muestra una adecuada correspondencia entre los valores hallados de las fracciones de bajo grado de polimerización (GP) por dos vías diferentes. Por otra parte, parece mejorar la polimolecularidad de la celulosa en relación con las dos muestras extremas consideradas de pulpeo: bagazo (prehidrólisis) y pulpa final. Desde este punto de vista, las características de la última aun no se consideran óptimas en comparación con otras pulpas de madera grado disolver del género comercial /3/.

STUDY ON THE DISTRIBUTION OF THE DEGREE OF POLYMERIZATION OF THE CELLULOSE IN THE PULP AND IN SUGAR CANE BAGASSE

S. Prieto, C. de la Guardia, G. Rodríguez, M. Benítez, A. Chang

A viscosimetric method for the determination of the distribution of the degree of polymerization (DDP) of the cellulose in the pulp and in sugar cane bagasse was established in previous works /1, 2/. In both cases the procedure to carry out the precipitation breaking of the nitrated derivative of cellulose using the mixture acetone-water as the solvent-non solvent system, was also established.

The variation on the DDP of the cellulose present in the samples extracted from the various more relevant steps of the chemical pulping process (sulfate pre-hydrolysis) is analyzed in the present work.

As the results show, there is an adequate correspondence between the values found

by two different ways for the fractions of low degree of polymerization (DP). Furthermore, the polymolecularity of cellulose seems to improve in relation to the two extreme samples of the pulping process considered: bagasse (pre-hydrolysis) and final pulp. From this point of view, the characteristics of the latter still are not considered the best when compared to other grade dissolving wood pulps of the commercial type /3/.

SINTESIS Y CARACTERIZACION DE DIOXACICLANOS FURANICOS

D. Callejas, M. Echenique, H. Maneck, S. Maneck, H. Seeboth

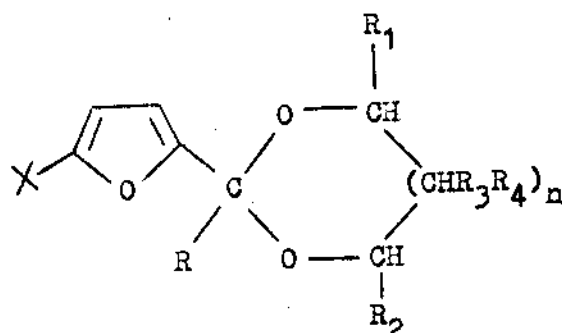
Las propiedades biológicas y farmacológicas de los compuestos del tipo dioxaciclano, han despertado interés creciente en los últimos años, propiciando la síntesis de numerosos derivados incluyendo los furánicos, que presentan acción vasodilatadora y anti-inflamatoria.

Mediante la reacción de condensación se sintetizaron los siguientes compuestos:

$n=0,1$; $X=H, NO_2$; $R=H, Me, CH_2Cl, Ph$; $R_1=H, Me$; $R_2=H, CH_2OH, CH_2X, Me, Ph, CH_2OMe$;
 $R_3=H, CH_2OH$; $R_4=H, CH_2OH, OH$.

Se analiza la influencia del tipo y cantidad de catalizador ácido en la síntesis de los compuestos de tipo 1,3-dioxolano. Los furil dioxaciclano se presentan como mezclas de isómeros cis-trans, se logra su separación en algunos casos, caracterizándose mediante espectroscopía de RMN 1H y ^{13}C .

Las pruebas biológicas para estos compuestos presentaron buenos resultados como fungicidas.



SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF FURAN DIOXACYCLANES

D. Callejas, M. Echenique, H. Maneck, S. Maneck, H. Seeboth

Dioxacyclane compounds have promoted a growing interest during last years owing to their biologic and pharmacological properties, including furan derivatives which present antiinflammatory and blood pressure dilating action.

The following compounds were prepared by condensation reaction:

$n=0,1$; $X=H, NO_2$; $R=H, Me, CH_2Cl, Ph$; $R_1=H, Me$; $R_2=H, CH_2OH, CH_2X, Me, Ph, CH_2OMe$;
 $R_3=H, CH_2OH$; $R_4=H, CH_2OH, OH$.

Influence of amount and type of acid catalyst in the synthesis of 1,3-dioxolane derivatives was studied. Furan dioxacyclanes exist like cis-trans mixtures which were isolated in some cases, and characterized by NMR 1H and ^{13}C spectroscopy. Biological tests were successful for these compounds like fungicides.

DOBLE ALCALINIZACION CON PULPA DE BAGAZO

O. Quintela B., J. Rodríguez Ch., A. Chang V.

En el proceso viscosa, la alcalinización de la pulpa es un paso fundamental y la calidad de las viscosas puede mejorarse cuando se emplea la doble alcalinización.

En el presente trabajo se ensayan dos variantes de doble alcalinización con pulpa de bagazo, con la finalidad de mejorar la filtrabilidad de las viscosas a nivel de laboratorio.

DOUBLE ALKALINIZATION WITH BAGASSE PULP

O. Quintela B., J. Rodríguez Ch., A. Chang V.

Alkalization of pulp is one of the fundamental stages in the viscose process and the quality of the viscoses may be improved when double alkalization is used.

In this article were tested two variants of double alkalization with bagasse pulp to improve the viscose filtrability at laboratory scale.

INFLUENCIA DEL GRADO DE POLIMERIZACION Y EL CONTENIDO DE CELÚLOSA DE LA VISCOSA EN SUS PROPIEDADES

O. Quintela B., A. Chang V.

Teniendo en consideración que en la filtrabilidad de las viscosas influyen muchos factores del proceso, se estudia la influencia del contenido de celulosa en viscosa y el grado de polimerización en la filtración de muestras elaboradas a partir de pulpa de bagazo.

Se obtuvo que ambos parámetros influyen de forma significativa en las propiedades de filtración de la pulpa. Con los resultados obtenidos es posible analizar de forma preliminar las posibilidades de la pulpa de bagazo para la elaboración de productos donde intervengan de forma determinante dichos factores.

INFLUENCE OF THE POLYMERIZATION DEGREE AND THE CONTENT OF CELLULOSE AMOUNT OF VISCOSE ON ITS PROPERTIES

O. Quintela B., A. Chang V.

Taking in account that the filtrability of viscoses is influenced by many factors of the process, in this article the influence of cellulose amount in viscose and the polymerization degree on the filtration of the bagasse pulp samples are studied. Both parameters have a significant influence on the filtration properties of bagasse pulp. These results permitted in a preliminary way to analyse the possibility of bagasse pulp in the elaboration of products where these factors take place in a determinative form.

CALCULO DE LA TEMPERATURA DE EVAPORACION DE LOS COMPONENTES DE LA MUESTRA CON LA ADICION DE AGENTES TERMOQUIMICOS EN EL ANALISIS ESPECTRAL DE EMISION ATOMICA

J.A. Fernández G., C.L. López R.

La evaluación de la efectividad alcanzada con la introducción de agentes termoquí-

nicos en el análisis espectral de emisión, se ha basado en determinar la influencia que los mismos ocasionan en la disminución de la temperatura de evaporación.

Hasta el presente se ha considerado que la cinética de evaporación no desempeña un papel importante en el comportamiento de los compuestos investigados y para el cálculo de la temperatura se ha aplicado el procedimiento $\Delta G_T \leq 0$.

En este trabajo se hace un estudio crítico de las condiciones cinético-termodinámicas en que tiene lugar el proceso de evaporación durante las mediciones en el análisis espectral y se demuestra lo erróneo del criterio aplicado para el cálculo de la temperatura. Se analizan las limitaciones y las ventajas obtenidas al incluir las consideraciones cinéticas del proceso de evaporación.

La aplicabilidad del método estudiado se comprueba mediante la buena correspondencia de los valores calculados con los reportados en la literatura, para un grupo grande de elementos que siguen distintos esquemas de atomización en el horno de grafito.

CALCULATION OF THE EVAPORATION TEMPERATURE OF THE SAMPLE COMPONENTS WITH THE ADDITION OF THE THERMOCHEMICAL AGENTS IN THE SPECTRAL ANALYSIS OF THE ATOMIC EMISSION

J.A. Fernández G., C.L. López R.

The assessment of the achieved effectiveness with the thermochemical agents introduction in the spectral analysis of emission has been based in determining the influence that they produce in the decrease of the evaporation temperature.

Up to the present time it has been considered that the evaporation kinetics doesn't play an important role on the behavior of the investigated compounds and that for the temperature calculation, the procedure $\Delta G_T \leq 0$ has been applied.

In this paper a critical analysis is made on the kinetic - thermodynamic conditions in which the evaporation process takes place during the spectral analysis measurements and the mistake of the applied criterion for the temperature calculation is shown.

The limitations and the obtained advantages when including the kinetic considerations of the evaporation process, are analyzed.

The applicability of the studied method is proved by the good correspondence of the calculated values and those reported in the literature for a great group of elements which follow different atomization schemes in the heating graphite furnace.

CINETICA Y MECANISMO DE LIXIVIACION DEL SULFURO DE NIQUEL INDUSTRIAL EMPLEANDO LICORES QUE CONTIENEN DIFERENTES RELACIONES NH_3/CO_2

L.J. Fiffe, M. Castellanos, G. Garay

Se estudia la cinética y el mecanismo de lixiviación de sulfato de níquel industrial, en licores que contienen diferentes relaciones NH_3/CO_2 . Para ello se utiliza una muestra de sulfuro de níquel de la Empresa Comandante Pedro Soto Alba, Moa, Holguín.

A partir de los datos experimentales, se calcula la energía de activación aparente y el orden aparente del proceso de disolución del sulfuro de níquel, en función de la concentración de NH_3 , CO_2 y O_2 .

Se explica la naturaleza de estas dependencias.

KINETICS AND MECHANISM OF LEACHING OF NICKEL SULFIDE FROM INDUSTRIAL USING LIQUOR WITH DIFFERENT NH_3/CO_2 RATIOS

L.J. Fiffe, M. Castellanos, G. Garey

Kinetics and mechanism of leaching of nickel sulfide from industrial in liquors containing different NH_3/CO_2 ratios are studied. It is used nickel sulfide from Empresa Comandante Pedro Soto Alba, Moa, Holguín. Starting from the experimental data obtained it is calculated the apparent energy of activation and the apparent order or reaction of nickel sulfide dissolution as a function of NH_3 , CO_2 and O_2 concentrations.

The nature of these dependence is explained.

ESTUDIO DE LA SULFONACION DEL CORTE 350-480 °C DEL PETROLEO NACIONAL ISLA. PARTE I: OBTENCION DE TENSIOACTIVOS PARA RECUPERACION TERCIARIA DE PETROLEO

M. Ares, M.N. Rodríguez, J.A. Siso

La mayoría de los sistemas de tensioactivos empleados en la recuperación de petróleo, utiliza a los sulfonatos de petróleo como componente principal. En los últimos años, se han reportado en la literatura el logro de bajas tensiones interfaciales usando soluciones acuosas diluidas de sulfonato de petróleo.

En el presente trabajo se estudia el efecto de la concentración de óleum y el tiempo de reacción en el proceso de sulfonación del corte 350-480 °C del petróleo crudo Isla en la obtención de sulfonatos de petróleo.

Se evaluó la actividad superficial de los productos sintetizados y se les calculó su concentración micelar crítica (CMC). El número de carbono alcano equivalente (NCAB) de los petróleos con los cuales se obtiene un valor mínimo de la tensión interfacial cuando se emplea la solución de sulfonatos, se encontró que estaba entre 6 y 8.

Las pruebas de barrido desarrolladas por los autores en las cuales se emplea una solución de sulfonato de petróleo sintetizado a partir del corte del crudo nacional Isla, dio resultados satisfactorios, obteniéndose un movimiento del petróleo a través de la columna de arena.

STUDY ON SULPHONATION OF THE REPRESENTATIVE NATIONAL ISLA CRUDE OIL AT B.P. CUT 350-480 °C. I PART: OBTAINMENT OF SURFACTANTS FOR THIRD RECOVERY OF PETROLEUM

M. Ares, M.N. Rodríguez, J.A. Siso

The majority surfactant systems considered for enhanced oil recovery include petroleum sulphonates as the primary component. In the past few years, achievement of low interfacial tension by using dilute aqueous solution of petroleum sulfonate has been reported in literature.

In the present paper, petroleum sulfonates derived from the representative national Isla crude oil (b.p. cut 350-480 °C) was obtained. The effect of two variables on sulfonation process namely oleum concentration and reaction time was studied.

The surface activity of the synthesized products was evaluated and the critical micelle concentration (CMC) was also calculated. The equivalent alkane carbon number (EACN) of the crude oils in which the sulfonate solution gives a minimum interfacial tension was determined and its values were between 6 and 8.

The flow test developed by the authors using petroleum sulfonate solution synthesized from the Isla crude oil gave satisfactory results, removing the oil from the sand.

LA ADSORCION DE MERCURIO POR LA QUITOSANA DE LANGOSTA

C. Peniche C., J.M. Nieto V.

Se estudió la adsorción de mercurio por la quitosana de langosta para determinar sus potencialidades en el tratamiento de aguas residuales industriales contaminadas con iones de este metal. Se pudo apreciar que la capacidad de adsorción variaba con el tamaño de las partículas y la temperatura, pero no se afectaba por el pH de la disolución. La cantidad de mercurio adsorbido aumentó al incrementarse la concentración externa del ion. La capacidad de adsorción de mercurio encontrada para la quitosana de langosta fue muy superior a la reportada por otros autores para la quitosana obtenida a partir de otras fuentes /4/.

ADSORPTION OF MERCURY BY LOBSTER CHITOSAN

C. Peniche C., J.M. Nieto V.

The adsorption of mercury ion by lobster chitosan was studied in order to determine its potentialities in the treatment of industrial waste waters contaminated with this metal ion. It was observed that the adsorption capacity varied with the particle size and the temperature but was not affected by the pH of the solution. The amount of mercury adsorbed increased as the external concentration of the ion increased. The adsorption capacity found for lobster chitosan was higher than that reported by other authors for chitosan obtained from other sources /4/.

INFLUENCIA DE LA ESTRUCTURA DEL SISTEMA $\text{NiO-MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ EN LA HIDRODESULFURACION DEL BENZOTIOFENO

V.M. Villalba, R. López C., D. Iraola G.

Mediante el empleo del análisis térmico diferencial y termogravimétrico, se estudiaron las fases presentes en el sistema $\text{NiO-MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ y su influencia en la hidrodeshulfuración del benzotiofeno se analiza por correlación con los datos obtenidos en un reactor a flujo a 2,0 MPa y 280 °C.

Se propone que los sitios activos de dicho catalizador se desarrollan en una fase o agregado superficial en la que interactúan el níquel y el molibdeno en presencia de Mo^{4+} .

INFLUENCE OF $\text{NiO-MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ SYSTEM ON BENZOTHIOPHEN HYDRODESULPHURIZATION

V.M. Villalba, R. López C., D. Iraola G.

The phases present in $\text{NiO-MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ systems were studied by thermodifferential and thermogravimetric analysis. Likewise, their influence in benzothiophen hydrodesulphurization was considered by means of the correlation with the data obtained in a flow reactor at 2,0 MPa and 280 °C.

It is proposed that active sites in this type of catalysts lie in a surface phase or cluster with interaction between nickel and molybdenum and with presence of Mo^{4+} .

REACCION DE COMPUESTOS NITROAROMATICOS CON ALCOHOLES. I. REACCION DE 2,5-DICLORO-NITROBENCENO CON ISOPROPANOL

J. Acevedo M., V. Cala, L.M. Alfonso H.

El presente trabajo reporta el estudio de la reacción de 2,5-dicloronitrobenceno con isopropóxido de sodio en isopropanol, en el mismo se estudian los productos de esta reacción, aislandose entre otros, como producto interesante la N-(2-5-dicloro fenil) glicina y como producto no reportado en esta reacción la 2-7 diclorofenacina.

REACTION OF NITROAROMATIC COMPOUNDS WITH ALCOHOLS. I. 2,5-DICHLOROBENCEN REACTION WITH ISOPROPANOL

J. Acevedo M., V. Cala, L.M. Alfonso H.

This work reports the study of 2-5-dichlorobencen reaction with sodium isopropoxide in isopropanol, in it are studied this reaction s products, isolating among others, an interesting product, N(2-5-dichlorofenil)glycine, and 2-7-dichlorofenacine as a not reported product in this reaction.

Unidades Suplementarias SI

Angulo plano	radian	rad	El radian es el angulo plano que, teniendo su vértice en el centro de un círculo, intercepta sobre la circunferencia de este círculo, un arco de longitud igual a la del radio.
Angulo sólido	estereorradian	sr	El estereorradian es el ángulo sólido que teniendo su vértice en el centro de una esfera, delimita sobre la superficie esférica correspondiente un área igual a la de un cuadrado, que tiene como lado el radio de la esfera.

Nota: Las unidades suplementarias se encuentran en la 11 y 13 C.G.P.M. (1960 y 1967 - 1968).

Para estas unidades la C.G.P.M. no ha decidido si son unidades básicas o derivadas.
C.G.P.M.: Conferencia General de Pesas y Medidas

Al decímetro cúbico también se le denomina litro (L), aunque no es una unidad de medida del SI, se permite su uso, junto a las unidades SI, por tiempo indefinido. El litro es igual al decímetro cúbico.

1 hL =	100 L	= 0,1 m ³
1 dm ³ =	1 L	= 0,001 m ³
1 dL =	0,1 L	= 0,0001 m ³
1 cL =	0,01 L	= 0,00001 m ³
1 cm ³ =	1 mL = 0,001 L	= 0,000001 m ³
1 mm ³ =	1 µL = 0,000001 L	= 0,000000001 m ³

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, pies de figuras, nomenclatura y resumen en 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) Se señalan el apellido del autor y las iniciales del nombre. En caso de que sea más de un autor, al segundo y al tercero se pondrán las iniciales del nombre y los apellidos. Si los autores son más de tres, sólo se pondrán los apellidos y las iniciales del nombre de uno de ellos seguido de y otros, et al. o y col.
 - b) Dos puntos.
 - c) El título del libro, subrayado (punto). Si es título de artículo, entre comillas seguido de en y el nombre de la revista, subrayado (punto).
 - d) Edición (ed.).
 - e) Tomo (t.) o número (No.).
 - f) Volumen (vol.).
 - g) Página (p.) o páginas (pp.).
 - h) Casa editorial (coma).
 - i) Ciudad o país (coma).
 - j) Año de la edición (punto).

Ejemplos:

1. KULIKOV I.S., S.T. ROSTOZEV, E.N. GRIGORIEV: Fundamentos físico-químicos de los procesos de reducción de óxidos. Nauka, Moscú, 1978.
2. OCHOA T. et al.: "Corrosión del latón L-62 en agua de mar en condiciones de transferencia de calor" en Revista Iberoamericana de Corrosión y Protección. No. 5, vol. 11, pp. 13-15, sept.-oct., 1980.

Si se trata de un folleto, resumen, tesis, disertación, trabajo de diploma, patente, monografía, reglamento, comunicación personal, notas de trabajo, etc., se consignará.

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 el número de la figura, el título del artículo y los apellidos de los autores, 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 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