

Revista Cubana  
de  
QUÍMICA  
3

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 diot ou

Vol. II, No. 3, 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:	María Dolores Makay Chacón
Redacción:	María Dolores Makay Chacón
	Gisela Hernández Rodríguez
Corrección:	Irma Wettlin Moreno
Diseño de Portada:	Eduardo Allende Ivonnet
Diseño interior y emplane:	Herminia Galán Salazar
Mecanografía:	Gisela Hernández Rodríguez
Títulos en linotipo:	José Antonio Díaz Proenza
Fotocopias:	Miguel Noa Menéndez

---

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  
Ministerio de Educación Superior  
calle 23 No. 565, esquina F Vedado,  
Habana-4, Plaza, Ciudad de La Habana  
Teléfono 3-6655 Télex 0511253

Precio en dólares (US\$): Amé-  
rica del Norte \$20. América  
del Sur \$20. Europa y otros  
\$20  
cuatro números por año

---

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

PROPERTIES OF NICKELIFEROUS SYNTHETIC ALUMO-GOETHITES Cecilia Cordeiro, Eduardo Delgado, Jorge Collazo	1
PRELIMINARY STUDIES ON CLARIFYING AGENTS TO DETERMINE THE DEGREE OF POLARIZATION IN SUGAR CANE JUICES AND SYRUPS Zunilda Hernández Barrera, Francisco H. Pérez Sanfiel	11
PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF CHITOSAN FILMS W. Argüelles Monal, R. Núñez Gómero, C. Peniche Covas*, I. García Alonso, J. Fernández Bertrán**	20
CHARACTERIZATION OF AGAR EXTRACTED OF CUBAN RED SEaweEDS A.I. Usov, S.V. Yarotski, M.L. Estévez	30
CHAMACAGENIN: A NEW SPIROSTAN SAPOGENIN M.J. Basterrechea, J.L. Mola, F. Coll, C. Pérez, C. Nogueiras	36
DETERMINATION OF METAL ELEMENTS IN ADITIVES AND LUBRICATING OILS BY SPECTROSCOPY OF ATOMIC ABSORPTION (A A S) O. Ramírez-Esteve, D. Ochoa, G. Escobar	41
SIMULTANEOUS SPECTROGRAPHIC DETERMINATION OF COPPER AND VANADIUM IN LATERITIC ORES Angel Fernández Heredia, Manuel Díaz Pérez, María Calvo Díaz, José Antonio Fernández González	54
CRYSTAL STRUCTURE OF 2 [(-METHYLPHENYL)AMINO]-1,2-DIPHENYL-ETHANONE Oscar Au, Víctor Tofeenko	65
PRECONCENTRATION AND DETERMINATION OF Cd(II) WITH THE DISULPHIDE OF BENZYL BISMUTHIOL AS COPRECIPITANT M. Granda, L. Simonova	75



Revista Cubana de Química, Vol. II, No. 3, 1986

Publicación trimestral del Ministerio de Educación Superior,  
auspiciada por la Sociedad Cubana de Química y  
editada por la Dirección de Información Científico-Técnica  
de la Universidad de Oriente

SUMARIO

---

PROPIEDADES DE ALUMO-GOETHITAS NIQUELIFERAS SINTETICAS Cecilia Cordeiro, Eduardo Delgado, Jorge Collazo	1
ESTUDIO PRELIMINAR DE AGENTES CLARIFICANTES PARA DETERMINAR POL EN JUGOS Y MELADURAS Zunilda Hernández Barrera, Francisco H. Pérez Sanfiel	11
PREPARACION Y CARACTERIZACION DE PELICULAS DE QUITOSANA W. Argüelles Monal, R. Núñez Gomero, C. Peniche Covas*, I. García Alonso, J. Fernández Bertrán**	20
CARACTERIZACION DEL AGAR EXTRAIDO DE DOS ESPECIES DE ALGAS ROJAS CUBANAS A.I. Usov, S.V. Yarotski, M.L. Estévez	30
CHAMACAGENINA: UNA NUEVA SAPOGENINA ESTEROIDAL M.J. Basterrechea, J.L. Mola, F. Coll, C. Pérez, C. Nogueiras	36
DETERMINACION DE ELEMENTOS METALICOS EN ADITIVOS Y ACEITES LUBRI- CANTES POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORCION ATOMICA (E A A) O. Ramírez-Esteve, D. Ochoa, G. Escobar	41
DETERMINACION ESPECTROGRAFICA SIMULTANEA DE COBRE Y VANADIO EN LATERITAS Angel Fernández Heredia, Manuel Díaz Pérez, María Calvo Díaz, José Antonio Fernández González	54
ESTRUCTURA CRISTALINA DE 2- [(4-METILFENIL)AMINO] -1,2-DIFENIL- ETANONA Oscar Au, Víctor Tofeenko	65
CONCENTRACION Y DETERMINACION DE Cd(II) CON EL DISULFURO DEL BENCIL BISMUTOLO COMO COPRECIPITANTE M. Granda, L. Simonova	75



# PROPIEDADES DE ALUMO-GOETHITAS NIQUELIFERAS SINTETICAS

Cecilia Cordeiro, Eduardo Delgado, Jorge Collazo

Facultad de Química, Universidad de La Habana

## RESUMEN

### PROPIEDADES DE ALUMO-GOETHITAS NIQUELIFERAS SINTETICAS

C. Cordeiro, E. Delgado, J. Collazo

Se sintetizaron y estudiaron con un conjunto de métodos analíticos y mediante disolventes selectivos 5 oxihidróxidos de hierro con contenidos variables de aluminio y níquel, similar al presente en los minerales lateríticos cubanos.

Se comprobó que la incorporación del aluminio en la estructura cristalina de la goethita afecta los parámetros de la celda unidad, el comportamiento térmico y los espectros IR.

Los disolventes selectivos utilizados permitieron concluir que en estos materiales se presentan dos fases de hierro: goethita y óxido férrico amorfo. El níquel se encuentra asociado a ambas fases y como níquel libre (no sobrepasa el 10 %). Los contenidos de aluminio libre oscilan entre 34 - 72 %. La sustitución del hierro por el aluminio en las alumo-goethitas estudiadas ocurre desde 1 - 13 mol %.

## ABSTRACT

### PROPERTIES OF NICKELIFEROUS SYNTHETIC ALUMO-GOETHITES

C. Cordeiro, E. Delgado, J. Collazo

Five oxyhydroxides of iron with different contents of aluminium and a fixed content of nickel similar to that present in cuban laterites, were synthesized and studied by different analytical methods.

It was established that the presence of aluminium in the crystalline structure of goethite is responsible of changes in unit cell parameters, thermal behaviour and IR spectra.

Treatments with selective solvents in these materials demonstrated the existence of two iron phases: goethite and amorphous iron oxide. Nickel is associated with both phases and is also present as free nickel (no more than 10 %). Contents of free aluminium vary between 34 - 72 %. Substitution of iron for aluminium in the alumo-goethites under study were 1 - 13 mole %.

Presentado 29-4-86

© Universidad de Oriente

Revista Cubana de Química, Vol. II No. 3, 1986



## INTRODUCCION

Las goethitas se caracterizan por el pequeño tamaño de sus partículas y por presentar en su estructura cristalina elementos que la impurifican, tales como: níquel, aluminio y otros. Actualmente no se conoce exactamente ni la forma en que están presentes estas impurezas ni el mecanismo mediante el cual sustituyen al hierro en la estructura cristalina del mineral. Debido a ello, las investigaciones dirigidas a estudiar dichos aspectos presentan interés teórico y además práctico, ya que los factores mencionados influyen sobre las propiedades tecnológicas de estos minerales y sobre la eficiencia con que se extrae el níquel en el proceso industrial.

El aluminio sustituye isomórficamente al hierro en la estructura de la goethita, dando lugar a la alumo-goethita /1-7/.

El objetivo del presente trabajo es estudiar las variaciones que experimentan algunas de las propiedades de la goethita al incorporar diferentes contenidos de aluminio, y a la vez estudiar su influencia sobre la asociación del níquel a este mineral.

## MATERIALES Y METODOS

Las goethitas se sintetizaron a partir de una disolución de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  de concentración molar unitaria a la que se le adicionaron diferentes cantidades

de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , de modo que el producto final contuviera entre 0,5 y 10 % Al. En todos los casos se agregó  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en una concentración fija representativa de su contenido en los minerales lateríticos cubanos. Se añadió lentamente esta disolución sobre una de KOH de concentración molar igual a  $2 \text{ mol L}^{-1}$ . El precipitado se dejó en reposo durante 72 horas a temperatura ambiente y se pasó corriente de vapor de  $\text{H}_2\text{O}$  a la suspensión alcalina hirviendo durante 4 horas. Se adicionó  $\text{NH}_4\text{Cl}$  en cantidad requerida para eliminar el KOH y se lavó con agua desmineralizada hasta ausencia de cloruros. Los productos obtenidos se dejaron secar lentamente a temperatura ambiente.

Para determinar el contenido de  $\text{H}_2\text{O}$  se calentaron las muestras en crisol de platino a  $900^\circ\text{C}$  en una mufia y se pesaron después de llevarlos a temperatura ambiente en una desecadora. Se determinó el contenido de hierro, níquel y aluminio por métodos analíticos adecuados /8/.

Para la determinación de los parámetros de la red cristalina se utilizó un difractómetro DRON-2 con radiación K  $\alpha$  de cobalto y focalización de Bragg Brentano. Para lograr mayor precisión en la determinación de la posición de las líneas de difracción se empleó NaCl como estándar interno.



El análisis térmico diferencial y termogravimétrico se realizó en un equipo Q-1 500 D en crisoles de cerámica sin control de atmósfera.

La temperatura máxima de calentamiento fue 1 000 °C y la velocidad de calentamiento de 20 °C/min. El material de referencia ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) se utilizó además para completar el volumen del crisol.

Los espectros IR se obtuvieron en un Specord IR 75.

Las muestras se prepararon mezclando 2 mg de goethita en 200 mg de KBr homogenizando el material añadiéndole una pequeña cantidad de alcohol etílico para evitar afectaciones en la estructura /9/. Para cada tableta se tomaron 100 mg de la mezcla.

Para la determinación de las formas libres de níquel, aluminio y de fases amorfas de hierro, se tomaron masas de 0,2 g de las muestras y se realizaron los siguientes tratamientos con 100 ml de disolución:

- a) NH<sub>4</sub>Cl en NH<sub>3</sub> de concentraciones molares de 0,4 mol L<sup>-1</sup> y 0,9 mol L<sup>-1</sup> respectivamente, a una temperatura de 70 °C durante 1 hora /10/.
- b) NaOH de concentración molar igual a 2 mol L<sup>-1</sup> a una temperatura de 80 °C durante 45 minutos /3/.
- c) Buffer de pH<sub>3</sub> constituido por oxalato de amonio de concentración molar igual a 0,2 mol L<sup>-1</sup> a temperatura ambiente durante

2 horas en ausencia de luz /11-13/.

## RESULTADOS Y DISCUSION

La composición química de oxihidróxidos de hierro obtenidos se muestra en la tabla 1.

A medida que se incorpora aluminio, el contenido de hierro disminuye y en las muestras IV y V también disminuye el contenido de níquel. El contenido de H<sub>2</sub>O aumenta con el aumento del contenido de aluminio /2/. Fey y Dixon /6/ reportan además un aumento marcado en la superficie específica.

Al estudiar mediante DRX la serie de oxihidróxidos con aluminio se comprobó la existencia de una fase de goethita y se observó un desplazamiento de los ángulos de reflexión de algunos planos cristalinos. Las posiciones de las reflexiones (111), (130), (140), (021) se desplazan gradualmente hacia mayores valores angulares al aumentar la concentración de aluminio.

En la tabla 2 se presentan los parámetros de las redes cristalinas de los oxihidróxidos de hierro y aluminio.

Con el incremento del contenido de aluminio se produce un aumento del parámetro *a* y simultáneamente la disminución de los parámetros *b* y *c*. La variación de estos parámetros indica una deformación de los octaedros. El volumen de la celda elemental de la goethita se reduce con el au-



mento de la concentración de aluminio. Este resultado parece lógico, ya que el radio iónico del  $\text{Al}^{3+}$  ( $0,50 \text{ \AA}$ ) es menor que el de  $\text{Fe}^{3+}$  ( $0,67 \text{ \AA}$ ).

Los resultados del ATD se presentan en la figura 1.

En todas las muestras se observa un primer endoeefecto entre  $100 - 160^\circ\text{C}$  atribuible a la pérdida de agua absorbida superficialmente y un segundo endoeefecto atribuible a la deshidroxilación de la goethita a temperaturas entre  $300 - 360^\circ\text{C}$ . En la muestra V se presenta un tercer endoeefecto a  $380^\circ\text{C}$  /14/.

Como es conocido, los efectos de deshidroxilación de los oxihidróxidos de aluminio se superponen a los de la goethita, por lo que solamente se observa un efecto térmico; sin embargo, cuando el contenido de aluminio es elevado el efecto ocurre en dos etapas, una primera asociada a la deshidroxilación de la goethita y una segunda a temperatura superior, asociada a la deshidroxilación del oxihidróxido de aluminio /6/.

Los espectros IR (figura 2) muestran un desplazamiento hacia mayores frecuencias de las bandas de deformación  $\text{Fe} - \text{O} - \text{H}$  dentro ( $\delta$ ) y fuera del plano ( $\gamma$ ) a  $900$  y  $800 \text{ cm}^{-1}$  respectivamente /4/, a medida que se incorpora aluminio. Este comportamiento fue también observado por Jonas y Solymar /2/ y Fey y Dixon /6/.

En las muestras III, IV y V se observa una banda muy tenue alrededor de  $1100 \text{ cm}^{-1}$  atribuible al diasporo ( $\alpha \text{ AlOOH}$ ). El diasporo presenta para las vibraciones de deformación del OH frecuencias a  $980$  y  $1070 \text{ cm}^{-1}$ . La sustitución del aluminio afecta más las vibraciones ( $\delta \text{ OH}$ ) en el plano que aquellos fuera del plano ( $\gamma \text{ OH}$ ). El aumento de frecuencia al pasar de goethita a diasporo puede escribirse a una disminución (y por ende fortalecimiento) de los enlaces de hidrógeno. Este comportamiento está de acuerdo con los resultados obtenidos mediante DRX ya que el parámetro  $a$  aumenta y el parámetro  $b$  disminuye, por lo que ocurre un estiramiento del octaedro al incorporar aluminio y una reducción del enlace con el OH.

La banda a  $625 \text{ cm}^{-1}$  va perdiendo en intensidad desde la muestra I a la V. Esta banda ha sido utilizada como índice de cristalinidad /15/, por lo que de acuerdo con este criterio se ha producido una disminución de la cristalinidad al incorporar aluminio.

Para establecer un orden de cristalinidad relativa de estas muestras se utilizó una disolución de pH 3 de ácido oxálico-oxalato de amonio de concentración molar igual a  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ . Este disolvente, según se ha comprobado, extrae selectivamente las fases amorfas de hierro en presencia de fases cristalinas (goethita).



Se determinó el contenido de Fe-Ni-Al en la disolución. En la tabla 3 se presentan los resultados obtenidos. A medida que aumenta el contenido de aluminio, el hierro y el níquel se disuelven en mayor proporción.

De acuerdo con esto puede concluirse, que a medida que se incorpora aluminio la goethita se enriquece en un componente amorfo de hierro y por otra parte el níquel se encuentra asociado en gran parte al componente amorfo de hierro, según se muestra en la dependencia lineal que se observa en la figura 3.

El aluminio, a diferencia del níquel, no se encuentra asociado a la fase amorfa de hierro y la cantidad extraída con este disolvente no presenta un orden lógico desde la muestra I a la V. Puede suponerse que la fracción de aluminio que no ha quedado asociada a la estructura cristalina de la alumo-goethita ni a la fase amorfa de hierro, ha formado una tercera fase de aluminio libre.

Para determinar la presencia de níquel no asociado estructuralmente a la goethita se utilizó un tratamiento con disolución de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  en  $\text{NH}_3$ . Este disolvente actúa selectivamente sobre el níquel adsorbido superficialmente o presente como  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{NiCO}_3$ . Los resultados obtenidos sobre las muestras I, IV, y V son 6,6; 9,3 y 9,8 % Ni libre respectivamente. Esto demuestra que la

mayor parte del níquel adicionado en la síntesis se distribuye entre la fase amorfa de hierro y la alumo-goethita.

Para determinar el contenido de aluminio no sustituido en la estructura de la goethita se utilizó un tratamiento con disolución de  $\text{NaOH}$ . Desde la muestra I hasta la IV el contenido de aluminio libre oscila entre 35 - 50 %. En la muestra V la mayor parte del aluminio no se encuentra asociada a la estructura de la alumo-goethita (tabla 4).

Tomando en consideración las cantidades de hierro y aluminio que no forman parte de la estructura de la alumo-goethita puede calcularse la relación molar

$\frac{\text{Al}}{\text{Al} + \text{Fe}}$  que caracteriza el grado de sustitución del hierro por el aluminio en el mineral sintetizado. Estas resultaron entre 1,0 y 13,1 mol %.

#### CONCLUSIONES

1. Se sintetizaron 5 muestras de alumo-goethitas níquelíferas que se caracterizaron mediante DRX; ATD y espectroscopía IR.
2. Se comprobó la incorporación de aluminio en la estructura cristalina de la goethita, ya que se afectaron apreciablemente los parámetros de la celda unidad, se desplazaron los efectos térmicos hacia mayores temperaturas, así como se incrementaron las frecuen-



cias de las bandas de absorción IR a medida que aumenta el contenido de aluminio en las muestras.

3. Los disolventes selectivos utilizados demostraron que hasta un 10 % del níquel se encuentra no asociado estructuralmente a la goethita; sin embargo a medida que se incorpora aluminio, el contenido de hierro como fase amorfa aumenta y el níquel se encuentra asociado preferentemente a la misma.
4. Se disolvió selectivamente el aluminio libre, no asociado a la alúmina-goethita utilizando

una disolución de NaOH de concentración molar igual a  $2 \text{ mol L}^{-1}$ . Los contenidos de aluminio libre oscilan entre 34 y 72 %, no observándose un aumento regular del contenido de aluminio libre a medida que aumenta el contenido total de aluminio en la muestra.

5. La sustitución de hierro por aluminio en la estructura de la alúmina-goethita aumenta desde 1,0 (muestra I) hasta 13,1 mol % (muestra V). Estos valores se calculan una vez determinados los contenidos de hierro amorfo y aluminio libre.

TABLA 1

COMPOSICION QUIMICA DE LOS OXIHIDROXIDOS SINTETICOS

Muestra	% $\text{Fe}_2\text{O}_3$	% NiO	% $\text{Al}_2\text{O}_3$	% $\text{H}_2\text{O}$ (800 °C)	Total
I	77,37	2,34	0,85	15,1	95,7
II	77,81	2,35	1,47	14,7	96,3
III	76,60	2,35	3,29	15,1	97,3
IV	72,43	2,18	5,87	17,5	98,0
V	62,90	1,93	11,96	22,0	98,8



TABLA 2

PARAMETROS DE LA RED CRISTALINA DE LOS  $\alpha$  OXIHIDROXIDOS DE HIERRO CON ALUMINIO  
SUSTITUIDO

Muestra	a ( $\text{\AA}$ )	b ( $\text{\AA}$ )	c ( $\text{\AA}$ )
I	4.599 $\pm$ 0,018	9,970 $\pm$ 0,015	3,023 $\pm$ 0,005
II	4,604 $\pm$ 0,018	9,961 $\pm$ 0,015	3,021 $\pm$ 0,005
III	4,637 $\pm$ 0,018	9,916 $\pm$ 0,015	3,009 $\pm$ 0,005
IV	4,690 $\pm$ 0,019	9,842 $\pm$ 0,014	2,986 $\pm$ 0,005
V	5,069 $\pm$ 0,024	9,643 $\pm$ 0,013	2,893 $\pm$ 0,004

TABLA 3

DISOLUCION DE ALUMO-GOETHITAS SINTETICAS EN ACIDO OXALICO-OXALATO DE AMONIO

Muestras	% elemento disuelto referido al contenido total		
	Fe	Ni	Al
I	12,6	37,1	45,4
II	12,6	38,2	32,2
III	16,6	43,2	27,2
IV	24,0	56,6	35,7
V	45,9	79,4	34,6

TABLA 4

CONTENIDO DE NI Y AL LIBRES EN LAS ALUMO-GOETHITAS Y RELACION Al/Al + Fe

Muestra	% Al	% Ni	Relación Al/Al + Fe
I	48,0	6,6	1,0
II	50,0	-	1,6
III	34,4	-	5,0
IV	39,1	9,3	9,2
V	72,5	9,8	13,1



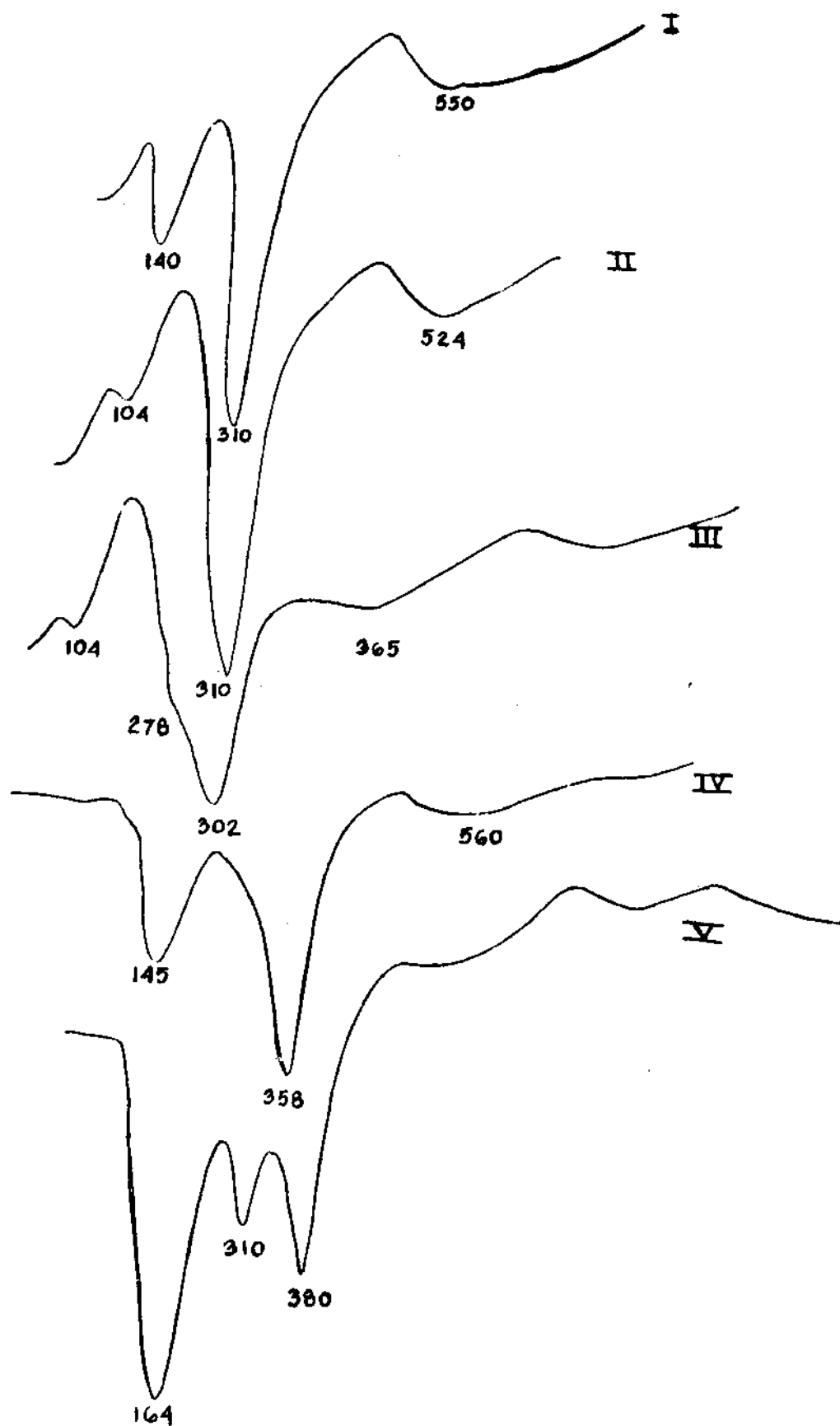


Fig. 1 Análisis térmico diferencial de las alúmino-goethitas níquelíferas

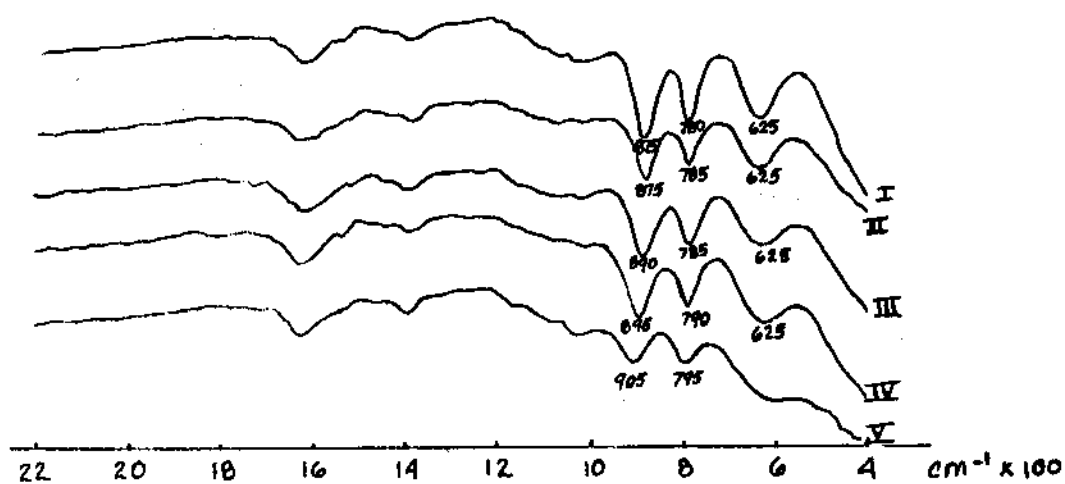


Fig. 2 Espectros IR de las aluminogothitas níquelíferas

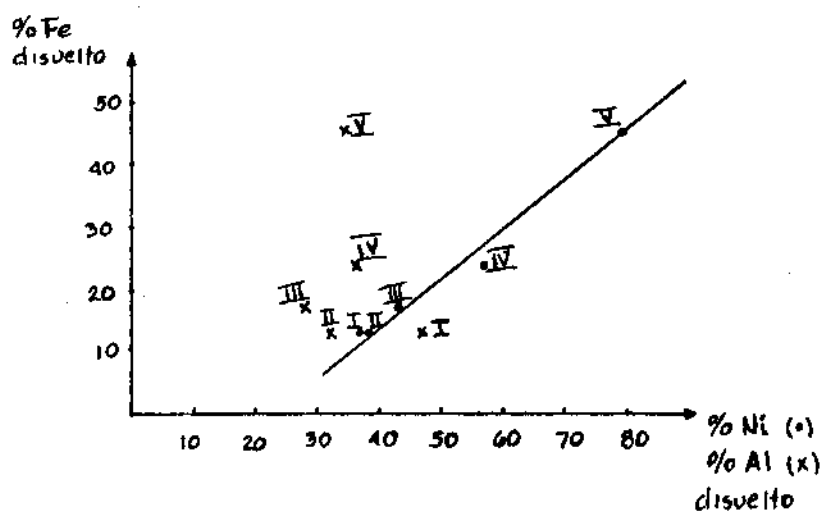


Fig. 3 Relación entre los contenidos de Fe, Al y Ni en disolución de oxalato de amonio



## BIBLIOGRAFIA

1. NORRISH, J.; R.M. TAYLOR: The isomorphous replacement of iron by aluminum in soil goethites. J. Soil Sci. Vol. 12, No. 2, pp. 294-306, 1961.
2. JONAS, K.; K. SOLYMAR: Preparation, X-Ray, derivatographic and infrared study of aluminum substituted goethites. Acta Chim Acad. Sci. Hung. Vol. 66, No. 4, pp. 383-394, 1970.
3. JANOT, CH.; et al.: Etude des substitutions Al-Fe dans des roches lateritiques. Bull Soc. Fr. Min. Crist. Vol. 94, pp. 367-380, 1971.
4. SOLYMAR, K.; K. JONAS: Aluminum inclusions in the goethite lattice and their importance for the Hungarian Bauxites. Banyasz Kohasz. Lapok, pp. 104, 226-235 (Chem. Abstr. Vol. 75, pp. 513-20), 1971.
5. BRONEVOI, V.A.; L.N. FURMAKOVA: Formation conditions for aluminous goethites in bauxites. Zap. Vses. Mineral. Obshchest. pp. 104, 461-466. (Chem. Abstr. Vol. 84, pp. 624-27).
6. FEY, M.V.; J.B. DIXON: Synthesis and properties of poorly crystalline hydrated aluminous goethites. Clays and clay Minerals. Vol. 29, No. 2, pp. 91-100, 1981.
7. WOLSKA, E.: Über die Koexistenz der aluminium und eisen (III) hydroxide und oxide. Monatshefte für chemie, pp. 107, 349, 357, 1976.
8. DELGADO, E.: Influencia de aluminio sobre algunas propiedades de los  $\alpha$ -oxihidróxido de hierro. Diploma. Fac. Química, U. H., 1982.
9. TUDDENHAM, W.M.; LYON, R.J.P.: Infrared techniques in the identification and measurement of minerals. Anal Chem., vol. 32, No. 12, pp. 1630-1634, 1960.
10. CORDEIRO, C.; J. COLLAZO; N.T. VOSKRESENSKAYA: Solubilidad del níquel asociado con diferentes minerales. La Minería en Cuba. Vol. 3, No. 1, pp. 48-53, 1977.
11. SCHWERTMANN, U.: Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch Extraktion mit Ammoniumoxalat-Lösung. 2. Pflanzenernähr. Dung, Bodenk. Vol. 105, pp. 194-202, 1964.
12. PAWLUK, S.: Measurement of crystalline and amorphous iron removal in soils. Can J. Soil Sci. Vol. 52, pp. 119-123, 1971.
13. LANDA, E.R., R.G. GAST: Evaluation of crystallinity in hydrated ferric oxides. Clays and clay Minerals. Vol. 21, pp. 121-130, 1973.
14. Pluiskine II Infra-krasnye spektry mineralov Ed. MGU., Moscú, 1977.
15. SATO, K.; T. SUDO; F. KUROSAWA: Effect of crystallinity on the infrared spectra of  $\alpha$  and  $\gamma$  ferric oxyhydroxides. Nippon Kizoku Gakkaishi. Vol. 33, No. 12, pp. 1371-1376, 1969.

# ESTUDIO PRELIMINAR DE AGENTES CLARIFICANTES PARA DETERMINAR POL EN JUGOS Y MELADURAS

Zunilda Hernández Barrera, Francisco H. Pérez Sanfiel

Instituto Cubano de Investigaciones Azucareras

## RESUMEN

ESTUDIO PRELIMINAR DE AGENTES CLARIFICANTES PARA DETERMINAR POL EN JUGOS Y MELADURAS

Z. Hernández B., F. H. Pérez S.

En la actualidad el acetato básico de plomo (II) constituye el agente clarificante utilizado en las técnicas para la determinación del grado de polarización en los diferentes productos de la industria azucarera a causa de sus magníficas propiedades clarificantes.

No obstante, como los compuestos de plomo, en especial los solubles, son un peligroso medio de contaminación acumulativa para los analistas y también para el medio ambiente, apremia encontrar sustancias no tóxicas que permitan obtener el grado de clarificación necesario para la medición de la pol.

Durante el transcurso del presente trabajo se estudiaron diferentes sustancias, entre ellas, sulfato de cinc (II), reactivo de Carrez II, sulfato de aluminio (III) y otras, con el fin de evaluar su eficiencia para la clarificación de jugos y meladuras.

Todas las propiedades estudiadas, entre las que se encuentran el grado de clarificación, pH, conductividad electrolítica, velocidad de filtración, volumen de sedimentos y, en especial la determinación de la pol, fueron comparadas con las obtenidas mediante el método tradicional que emplea acetato básico de plomo (II).

Los resultados obtenidos permitieron proponer un método tentativo para la medición de la pol en jugos y meladuras, el cual no emplea sustancias tóxicas.

## ABSTRACT

PRELIMINARY STUDIE ON CLARIFYING AGENTS TO DETERMINE THE DEGREE OF POLARIZATION IN SUGAR CANE JUICES AND SYRUPS

Z. Hernández B., F. H. Pérez S.

Nowadays the most widespread clarifying agent used in the clarification of sugar products, whose degree of polarization should be determined, is basic lead (II) acetate, because of its magnificent defecant properties.

However, lead compounds, specially the soluble ones, are hazardous and accumulative contaminants for analysts and the environment, it is necessary to find

Presentado 29-4-86

© Universidad de Oriente

Revista Cubana de Química, Vol. II No. 3, 1986



nontoxic substances capable of reaching the degree of clarification in order to determine pol in sugar products.

To achieve this goal different substances were considered, among them, zinc (II) sulfate, Carrez II reagent, aluminium (III) sulphate, and other ones. The principal property under study was the capacity of the substances to clarify cane juices and syrups.

All the studied properties such as the degree of clarification, pH, electrolytic conductivity, filtration speed, sediment volume, and specially, pol determination, were compared with the standard method of basic lead (II) acetate.

The results obtained allowed us to propose a tentative method for pol determination in juices and syrups. This method has the advantage of using nontoxic substances.

## INTRODUCCION

Los métodos polarimétricos para la determinación cuantitativa de sacarosa son muy sencillos, consumen poco tiempo y rinden buenos resultados, de ahí su uso extensivo en la industria azucarera para el análisis de diferentes fases del proceso, tales como madurez de la caña, control industrial, calidad del producto final, etc.

En la actualidad el acetato básico de plomo (II) es de uso común para clarificar las disoluciones de sacarosa con fines analíticos, no obstante dicha sustancia no constituye el defecante ideal, a causa de su toxicidad y la introducción de diversos errores en la determinación /1, 2/.

De acuerdo con los cálculos de Lipets /3/ y Vletter /4/ se puede concluir que la industria azucarera mundial consume alrededor de 50 toneladas de acetato básico de plomo (II) por año, lo que constituye una contribución significativa al incremento de la contaminación del medio ambiente.

En uno de los trabajos ya citados /3/ se propone el uso de sales de aluminio por sus cualidades defecantes, ausencia de toxicidad y no influir en el grado de polarización de la sacarosa (industria remolachera).

Estos antecedentes han motivado que la ICUMSA en su decimosexta sesión /5/, haya recomendado el estudio de sustancias no tóxicas como posibles alternativas al uso del acetato básico de plomo (II).

Burba y Puszcz /6/, quienes utilizaron el cloruro de aluminio (III) para defecar disoluciones de sacarosa con fines analíticos, concluyen que nada se opone al empleo de dicha sustancia en la industria remolachera.

Durante la decimoséptima sesión de la ICUMSA /7/, Rens presentó un breve informe sobre las sales de aluminio y sus propiedades clarificantes, Erikson y Tjebbes describieron un procedimiento para medir la pol en pulpa de remolacha, utilizando cloruro de alu-

minio (III) e hidróxido de calcio (II), y la Comisión Nacional de los Estados Unidos recomendó continuar las investigaciones sobre el uso del cloruro de aluminio (III) y otras sustancias no tóxicas, y su influencia en la medición de la pol.

Acorde con los trabajos de diferentes investigadores realizados con remolacha de variada procedencia, cultivadas bajo distintos regímenes, analizadas frescas y almacenadas hasta cuatro meses y con peso estadístico alto, la decimoctava sesión de la ICUMSA /8/ recomendó la continuación de los estudios relacionados con el empleo de agentes clarificantes no tóxicos, en especial del cloruro de aluminio (III), con o sin la adición de hidróxido de calcio (II), así como del sulfato de aluminio.

Durante esta misma sesión se reporta el trabajo de Clarke /9/ relacionado con el empleo del sulfato de aluminio (III) y el carbonato de calcio (II) para la determinación de la pol en la industria azucarera cañera. El autor concluye con la recomendación del método establecido para el análisis de rutina en jugos y siropes. No obstante, los resultados obtenidos en nuestra investigación mostraron que la reacción de neutralización en este caso es muy lenta y el desprendimiento de óxido de carbono (IV) influye negativamente en la medición de la pol.

El presente trabajo tiene como objetivo el estudio de agentes defecantes no tóxicos que podrían utilizarse para clarificar jugos y meladuras con el fin de medirles el grado de polarización.

#### PARTE EXPERIMENTAL

El análisis preliminar de las propiedades de diversos compuestos indicó que los sulfatos de aluminio (III) y de cinc (II) eran las sustancias más apropiadas para alcanzar el objetivo propuesto. También se estudió el reactivo de Carrez II /10/.

A los jugos tratados con estos compuestos, para obtener el mayor grado de clarificación e incrementar el pH, y así evitar la posible inversión de la sacarosa, se le añadieron diferentes sustancias neutralizantes, de éstas se seleccionó el hidróxido de sodio a causa de su mayor velocidad de neutralización.

Con el propósito de encontrar los volúmenes de defecantes y el pH para los cuales se obtenía una atenuancia (A\*) mínima, se decidió llevar a cabo diseños estadísticos /11/ mediante planes  $3^2$ .

Una vez determinados los volúmenes de clarificantes y las concentraciones hidrogeniónicas óptimas para cada método, se procedió a tratar diferentes muestras de jugos, acorde con las técnicas establecidas y mediante las de control en los centrales azucareros cubanos /12/.



En todos los ensayos realizados con jugos se añadieron 80 cm<sup>3</sup> de éstos en un matraz de 100 cm<sup>3</sup>, se le adicionó la cantidad óptima del clarificante y el hidróxido de sodio necesario para ajustar el pH al valor preestablecido, se enrasó con agua destilada, agitando con vigor. Luego se filtró, y se añadió en el filtro todo el contenido del matraz. Los primeros 10 cm<sup>3</sup> del filtrado se desecharon y, el volumen restante se utilizó para medir las variables consideradas.

La investigación incluyó el análisis de cuatro jugos de orígenes diferentes con 20 réplicas por cada método.

Con posterioridad, el mejor de los métodos se aplicó a 20 jugos (mezclados y clarificados) y a 6 meladuras, utilizándose en todos los casos la técnica de la masa normal del producto analizado (26 gramos). Todas estas muestras se compararon con el método tradicional, empleando disolución de acetato básico de plomo (II) preparada según las normas de la ICUMSA /13/.

En todos los casos se les determinó la pol, y a las de jugos la atenuancia, pH, conductividad, velocidad de filtración y volumen de sedimentos. A los valores de pol obtenidos se les hizo el tratamiento estadístico que se detalla en el punto resultados y discusión.

Todos los reactivos utilizados fueron de grado analítico y para

medir las diferentes variables se emplearon los siguientes equipos: metro de pH Pye Unicam-Philips, fotocolorímetro Carl Zeiss (Jena), conductímetro Metrhom Herisau y polarímetro automático Sucromat que registra hasta 0,01 grados sacarimétricos.

## RESULTADOS Y DISCUSION

La elaboración de los datos obtenidos mediante planes 3<sup>2</sup> permitieron determinar los volúmenes de los clarificantes y los pH óptimos para obtener atenuancias mínimas en cada caso. Estos datos así como el volumen de hidróxido de sodio 4,0 M se dan en la tabla 1.

Como se aprecia en la tabla 1, el método del sulfato de aluminio resultó el más efectivo, ya que con cantidades menores se obtienen atenuancias que permiten la determinación de la pol.

Una vez establecidas las condiciones óptimas para los tres métodos, se trataron cuatro jugos diferentes acordes con éstos, empleando la técnica del acetato básico de plomo (II) como referencia. En la tabla 2 se dan los valores de las diferentes variables.

Como se observa en la tabla 2, los valores finales de pH para todos los métodos estudiados están muy cercanos a los que se obtienen cuando se defeca con acetato básico de plomo (II). Por otro lado la conductividad electrolítica se incrementa a causa

de los iones producidos al regular el pH. Las diferencias entre los valores medios de las lecturas polarimétricas, así como los correspondientes a las desviaciones estándares, obtenidos mediante los cuatro métodos son muy pequeñas, por lo que es necesario evaluar los resultados para decidir qué método presenta mayores ventajas. Por ello, para comprobar si existía diferencia significativa entre los métodos ensayados y el tradicional, se aplicó un diseño de bloques aleatorizados, el cual tiene en cuenta la variación entre los métodos (A), muestras (B) y el error residual (E). Los resultados se exponen en la tabla 3.

El valor de F resultó:

$$F_{cal} = CM_A / CM_E = 0,01/2,22 = 0,005$$

Según se explica en la tablas:

$F_9^3 = 3,86$  para 95 % de confianza, se concluye que respecto a la medición de las lecturas polarimétricas no existe diferencia significativa entre los métodos comparados.

No obstante lo demostrado, el método sulfato de aluminio-hidróxido de sodio presenta ciertas ventajas en relación con los otros ensayados: menor consumo de agente clarificante, mayor velocidad de filtración, menor volumen de sedimentos, alta transparencia y buena atenuancia. Por todo ello podría constituir un posible sus-

tituto del acetato básico de plomo (II).

Para incrementar el peso estadístico de los resultados, el método del sulfato de aluminio-hidróxido de sodio se comparó con el que utiliza acetato básico de plomo (II). En ambos casos, con el fin de ahorrar reactivos, se utilizó la técnica de la masa normal (26,0 gramos de jugo en 100 cm<sup>3</sup> de disolución). Para clarificar con sulfato de aluminio se emplearon 3,0 cm<sup>3</sup> de una disolución 0,7 M de dicho reactivo y 3,5 cm<sup>3</sup> de hidróxido de sodio 4,0 M. En el caso del acetato básico de plomo (II) se usó 1 cm<sup>3</sup> de la disolución estándar recomendada por la ICUMSA /13/.

Al analizar 20 muestras de jugos (mezclados y clarificados) procedentes de los centrales Pablo Noriega y Manuel Martínez Prieto, se obtuvieron los resultados que se expresan en la tabla 4.

El análisis de los resultados mostrados en la tabla 4 permite concluir que no existe diferencia significativa entre los métodos comparados. No obstante se aprecia una pequeña tendencia a valores más altos en el caso de los jugos mezclados y más bajos que los obtenidos mediante el método del acetato básico de plomo (II) cuando se trata de jugos clarificados. Dichas tendencias se podrían atribuir al comportamiento diferente de las impurezas presentes en los jugos frente a los agentes clarificantes utilizados.



TABLE 3  
ATOMIC CO-ORDINATES, WITH STANDARD DEVIATIONS IN PARENTHESES

	x	y	z
O	0,6520(2)	0,1465(3)	0,6128(5)
N	0,5948(2)	0,1267(3)	0,8712(5)
C(1)	0,6962(3)	0,2021(3)	0,8219(6)
C(2)	0,8218(3)	0,2599(3)	0,9050(6)
C(3)	0,8770(3)	0,3211(4)	1,1402(7)
C(4)	0,9951(4)	0,3733(4)	1,2073(8)
C(5)	1,0588(3)	0,3635(4)	1,0536(8)
C(6)	1,0035(3)	0,3009(4)	0,8193(8)
C(7)	0,8868(3)	0,2499(4)	0,7500(7)
C(8)	0,6215(3)	0,2163(3)	0,9821(6)
C(9)	0,4156(3)	0,1131(3)	0,9746(6)
C(10)	0,4317(3)	0,1689(3)	1,2114(6)
C(11)	0,3402(3)	0,1568(3)	1,3063(6)
C(12)	0,2286(3)	0,0874(3)	1,1765(6)
C(13)	0,2132(3)	0,0277(3)	0,9429(7)
C(14)	0,3037(3)	0,0395(3)	0,8468(6)
C(15)	0,1301(3)	0,0772(4)	1,2809(8)
C(16)	0,6396(3)	0,3566(3)	1,0293(6)
C(17)	0,6069(3)	0,4073(3)	0,8449(6)
C(18)	0,6223(3)	0,5336(3)	0,8806(7)
C(19)	0,6708(3)	0,6131(3)	1,1007(7)
C(20)	0,7041(3)	0,5658(4)	1,2879(7)
C(21)	0,6884(3)	0,4383(3)	1,2535(7)
H(N)	0,494(2)	0,088(3)	0,731(5)
H(3)	0,824(3)	0,323(3)	1,252(7)
H(4)	1,030(3)	0,410(3)	1,354(6)
H(5)	1,153(3)	0,402(3)	1,086(7)
H(6)	1,056(3)	0,290(3)	0,713(7)
H(7)	0,843(3)	0,204(3)	0,575(6)
H(8)	0,644(2)	0,203(3)	1,145(5)
H(10)	0,509(2)	0,219(3)	1,286(5)
H(11)	0,353(3)	0,203(3)	1,476(6)
H(13)	0,139(3)	-0,019(3)	0,861(6)
H(14)	0,293(2)	0,002(3)	0,684(5)
H(17)	0,575(2)	0,356(3)	0,700(6)
H(18)	0,597(3)	0,565(3)	0,753(6)
H(19)	0,678(3)	0,706(3)	1,114(7)
H(20)	0,730(3)	0,623(3)	1,442(6)
H(21)	0,704(3)	0,397(4)	1,387(7)
H(15.1)	0,144(4)	0,108(4)	1,450(9)
H(15.2)	0,064(4)	-0,006(5)	1,211(9)
H(15.3)	0,095(3)	0,130(4)	1,241(7)

2. Los valores de la pol obtenidos por dicho método no presentan diferencias significativas con los de la técnica estándar.
3. Desde el punto de vista operacional, el método establecido en forma tentativa no presenta desventajas respecto al oficial.

4. Los resultados obtenidos y las ventajas que reportaría el empleo de dicho método, requiere un estudio más profundo y extenso de sus perspectivas como agente defecante para la medición de la pol en la industria azucarera cañera.

TABLA 1

VALORES OPTIMOS CORRESPONDIENTES A LAS VARIABLES  $X_1$  (pH) Y  $X_2$  (VOLUMEN DE CLARIFICANTE) Y EL VOLUMEN DE HIDROXIDO DE SODIO 4,0 M NECESARIO PARA AJUSTAR EL pH

Método	$X_1$	$X_2$ (cm <sup>3</sup> )	$V_{NaOH}$ (cm <sup>3</sup> )
Sulfato de aluminio 0,7 M	7,0	4,0	4,0
Sulfato de cinc 1,0 M	7,2	12,0	5,0
Reactivo de Jarrez II	7,0	10,0	1,7

TABLA 2

VALORES PROMEDIOS DE LAS PROPIEDADES MEDIDAS Y DE LA DESVIACION ESTANDAR CORRESPONDIENTES A CADA METODO

Método	L. Pol	$A^*_{420}$	$A^*_{590}$	pH	C. (mS)	S
Sulfato de aluminio 0,7 M	56,19	0,108	0,04	6,6	7,9	0,214
Sulfato de cinc 1,0 M	56,10	0,170	0,03	7,2	7,7	0,127
Reactivo de Carrez II	56,13	0,117	0,05	6,8	8,5	0,054
Acetato básico de plomo (II)	56,15	0,043	0,02	6,5	1,9	0,132

TABLA 3

RESULTADOS OBTENIDOS SEGUN EL DISEÑO DE BLOQUES ALEATORIZADOS (SC, SUMA DE CUADRADOS; GL, GRADOS DE LIBERTAD Y CM, CUADRADOS MEDIOS)

Fuente	SC	GL (n-1)	CM = SC/GL
A	0,03	3	0,01
B	0,49	3	0,16
C	19,98	9	2,22

TABLA 4

VALORES DE LA POL CORRESPONDIENTES A LOS JUGOS ANALIZADOS POR AMBOS  
MÉTODOS, SU DIFERENCIA Y LA DESVIACION ESTANDAR DE LOS MISMOS (M, JUGO  
MEZCLADO; C, JUGO CLARIFICADO Y <sup>1</sup>, VALOR PONDERADO)

Muestra	Pol-Al	S-Al	Pol-Pb	S-Pb	Pol (Al-Pb)
M-1	12,16	0,000	12,07	0,007	0,09
M-2	12,31	0,014	12,28	0,007	0,03
M-3	14,25	0,020	14,23	0,014	-0,02
M-4	12,43	0,007	12,45	0,007	0,02
M-5	11,95	0,000	11,95	0,000	0,00
M-6	11,95	0,000	11,98	0,035	-0,03
M-7	10,95	0,070	10,85	0,070	0,10
M-8	10,83	0,035	10,78	0,035	0,05
M-9	9,67	0,000	9,64	0,000	0,03
M-10	14,45	0,035	14,43	0,000	0,02
Media	12,10	0,017 <sup>1</sup>	12,07	0,012 <sup>1</sup>	0,029
C-1	10,99	0,000	11,01	0,014	-0,02
C-2	14,09	0,000	14,11	0,007	-0,02
C-3	11,72	0,007	11,75	0,007	-0,03
C-4	11,04	0,014	11,10	0,000	-0,06
C-5	14,20	0,070	14,10	0,070	0,10
C-6	12,35	0,070	12,43	0,106	-0,08
C-7	11,08	0,106	Turbio		
C-8	9,95	0,070	9,80	0,070	0,15
C-9	11,23	0,035	11,23	0,035	0,00
C-10	13,63	0,035	13,65	0,070	-0,02
Media	12,03	0,076 <sup>1</sup>	12,13	0,078 <sup>1</sup>	0,002

$$t_{M \text{ cal.}} = 2,17 \quad t_{.95} = 2,23$$

$$t_{C \text{ cal.}} = -0,09 \quad t_{.95} = 2,26$$

TABLA 5

VALORES DE LA POL OBTENIDOS POR AMBOS METODOS, SU DIFERENCIA Y LA DESVIACION ESTANDAR CORRESPONDIENTE A SEIS MUESTRAS DE MELADURAS

Muestra	Pol-Al	S-Al	Pol-Pb	S-Pb	Pol(Al-Pb)
1	51,92	0,021	51,90	0,000	0,02
2	52,15	0,072	52,13	0,105	0,02
3	48,31	0,076	48,15	0,090	0,16
4	49,97	0,154	50,04	0,059	-0,07
5	57,58	0,142	57,65	0,035	-0,07
6	56,79	0,071	56,87	0,156	-0,08
Media	52,79	0,123 <sup>1</sup>	52,79	0,110 <sup>1</sup>	-0,02

<sup>1</sup> valor ponderado

#### BIBLIOGRAFIA

1. BROWNE, C.A.; F.W. ZERBAN: Physical and chemical methods of sugar analysis. Third edition, John Wiley and Sons, Inc, p. 353, New York, 1941.
2. NIELSON, W.K.: La sucre belge. Vol. 96, pp. 333-347, 1977.
3. LIPETS, A.A.; I.A. OLENIK: Sakhar. Prom. No. 46, vol. 7, pp. 47-48, 1972.
4. ICUMSA: Subject 9, Sucrose in sugar beet, p. 113, 1974.
5. \_\_\_\_\_: Subject 9, Sucrose in sugar beet, p. 177, 1974.
6. BURBA, M.; W. PUSCZ: Z. Zuckerind. No. 26, pp. 249-251, 1976.
7. ICUMSA: Subject 9, Sucrose in sugar beet, pp. 123-136, 1978.
8. \_\_\_\_\_: Subject 9, Sucrose in sugar beet, pp. 6-11, 1982.
9. \_\_\_\_\_: Subject 10, Sucrose in sugar cane, Appendix 1, pp. 1-4, 1982.
10. \_\_\_\_\_: Subject 4, Specification and tolerances for pure sucrose and reagents, pp. 10-12, 1982.
11. LOPEZ PLANES, R.: Estadística y diseño de experimentos, Editorial Científico-técnica, Ciudad Habana (en prensa).
12. Manual azucarero de control unificado. Azúcar crudo, p. 322, 1982.
13. ICUMSA: Subject 11, Polarization of raw sugar, Appendix 1, pp. 16-24, 1982.



# PREPARACION Y CARACTERIZACION DE PELICULAS DE QUITOSANA

W. Argüelles Monal, R. Núñez Gomero, C. Peniche Covas,\*

I. García Alonso, J. Fernández Bertrán\*\*

Instituto de Química y Biología Experimental, Academia de Ciencias de Cuba, Ministerio de Educación Superior\*, Centro Nacional de Investigaciones Científicas\*\*

## AGRADECIMIENTOS

Los autores desean reconocer la valiosa ayuda prestada por el Lic. José Antonio Rodríguez, de la Facultad de Física de la Universidad de La Habana, en las mediciones del grosor de películas.

## RESUMEN

### PREPARACION Y CARACTERIZACION DE PELICULAS DE QUITOSANA

W. Argüelles M., R. Núñez G., C. Peniche C., I. García A., J. Fernández B.

La quitosana, derivado desacetilado de la quitina, es un polímero fácilmente soluble en disoluciones acuosas diluidas de varios ácidos, del cual se pueden preparar películas que han encontrado amplia utilización práctica.

En el presente trabajo se evaluaron diferentes formas de preparación de películas de quitosana, las cuales fueron caracterizadas por su grosor, ángulo de contacto con el agua, espectroscopía infrarroja, análisis térmico y difracción de rayos X. Las películas preparadas por evaporación del disolvente fueron más homogéneas que las obtenidas por inmersión de la disolución en un no solvente (precipitación). La formación de película está acompañada por un incremento en el ordenamiento molecular del polímero.

## ABSTRACT

### PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF CHITOSAN FILMS

W. Argüelles M., R. Núñez G., C. Peniche C., I. García A., J. Fernández B.

Chitosan, the deacetylated derivative of chitin is a polymer that can be easily dissolved in diluted aqueous solutions of different acids from which films with a wide applicability can be prepared.

In the present work, various forms of preparation of chitosan films were evaluated and the films obtained were characterized by measuring their thickness, contact angle with water, IR spectroscopy, thermal analysis and X-ray diffraction. The films prepared by evaporation of the solvent were more homogeneous than those

Presentado 29-4-86

© Universidad de Oriente

Revista Cubana de Química, Vol. II No. 3, 1986

obtained by immersion of the solution in a non solvent (precipitation). The film formation is accompanied by an increase in the molecular arrangement of the polymer.

## INTRODUCCION

La creciente necesidad de nuevas fuentes de materias primas para materiales con propósitos industriales, unida a la búsqueda de compatibilidad ecológica en los productos manufacturados y al incremento de los costos de las resinas sintéticas, han conllevado a un creciente interés en los polímeros naturales. Un material que ha recibido una renovada atención como consecuencia de esto es la quitina, así como su derivado desacetilado, la quitosana.

Tanto la quitina como la quitosana son polisacáridos que se caracterizan fundamentalmente en términos de su peso molecular y grado de acetilación, y sus características varían fuertemente en dependencia de la fuente y el método empleado para su obtención /1/.

La quitosana es fácilmente soluble en disoluciones acuosas diluidas de ácidos. A partir de sus disoluciones, este polisacárido es capaz de formar películas que presentan buenas propiedades físico-mecánicas y encuentran una variada aplicación en las industrias fotográfica, alimenticia y farmacéutica, entre otras /2, 3, 4/.

El objetivo de este trabajo fue ensayar distintos métodos pa-

ra la formación de películas de quitosana, establecer un procedimiento para obtener películas homogéneas y reproducibles, y determinar algunas de sus características de interés.

## MATERIALES Y METODOS

Se empleó quitosana obtenida a nivel de planta piloto directamente del cefalotórax de langosta por el método de García y colaboradores /5/.

Para el estudio del método de formación de las películas se prepararon disoluciones de quitosana en ácido acético 0,2 M y se dejaron en reposo durante un tiempo de 15 a 16 horas, luego se centrifugaron a 30 000 rev/min durante 30 minutos. Se estudiaron dos variantes:

- a) Una vez extendida la disolución sobre el vidrio, esta fue secada a temperatura ambiente por un tiempo de 15 a 16 horas neutralizadas con distintas disoluciones durante 15 minutos, lavada con agua hasta pH neutro y secada. Las disoluciones empleadas fueron NaOH (acuoso), NaOH en metanol y  $\text{NH}_4\text{OH}$ , todas al 4 %.

En lo sucesivo, las películas así obtenidas, se indentificaron como S<sub>S</sub>a, S<sub>S</sub>m y S<sub>A</sub>m respectivamente.

b) Inmediatamente después de extendida la disolución de quitosana, ésta fue precipitada por inmersión durante 15 minutos en un no solvente que fue renovado cuatro veces, (1 hora en total), lavada hasta pH neutro y secada. Se precipitó en NaOH (ac.) y NaOH (metanol) al 4 % y en acetona. Estos tratamientos se llamarán PSa, kSm y PAc respectivamente.

Para la medición del grosor se emplearon dos métodos:

- A) Medición directa del grosor con ayuda de un micrómetro para mediciones lineales inmovilizado en un soporte. El error de la determinación es de 0,001 mm.
- B) Mediante cálculo a partir de los datos del peso de la película, su superficie y la densidad de la quitosana.

El ángulo de contacto del agua sobre las películas se midió directamente a partir del perfil de la gota a  $20 \pm 0,1$  °C, tal y como está descrito en la literatura /6/. Los valores reportados son el promedio de mediciones hechas en distintas películas y por diferentes lugares.

Los espectros infrarrojos fueron registrados en un equipo SP-200 de la PKE-UNICAM.

Las curvas de análisis térmico diferencial (ATD), termogravimétrica derivada (DTG) y termogravimétrica (TG) fueron obtenidas en un derivatógrafo MON con registro

fotográfico, empleando crisoles de platino, tamaños de muestra promedio de 40 mg y una velocidad de calentamiento de  $10$  °C  $\text{min}^{-1}$ .

Para los difractogramas de rayos X se empleó una radiación de K  $\alpha$  Fe. Estos fueron registrados a una velocidad de  $10$  °  $\text{min}^{-1}$ .

## RESULTADOS Y DISCUSION

Para el estudio del método de formación de películas de quitosana se comenzó buscando la superficie apropiada, sobre la cual obtener una película con buenas cualidades. En la literatura se reporta fundamentalmente el vidrio, aunque Austin /2/ utilizó también el teflón. Sin embargo, en los ensayos previos las películas obtenidas sobre este último material no resultaron de buena calidad, por lo que se decidió trabajar con vidrio.

Sobre la base de las distintas variantes encontradas en la literatura /2, 7-10/ se realizaron experimentos para establecer la metodología más apropiada. Se trató de discriminar entre la precipitación de la quitosana directamente a partir de la disolución extendida y la variante de secar, neutralizando después, con el objetivo de eliminar el ácido presente. Para ambos fines se emplearon varias disoluciones.

Las películas preparadas por la vía del secado, resultaron sensiblemente más homogéneas con respecto al grosor que las obtenidas

por precipitación. En la figura 1 se muestra la distribución del grosor a lo largo de toda la superficie en películas SSa y PAc. Los mayores valores del grosor en la periferia de las películas preparadas mediante el secado (hasta distancias no mayores de 1-2 mm) refleja inevitables efectos de borde y ángulo de mojadura, que se manifiestan desde que la disolución del polímero es esparcida sobre el vidrio.

Los valores del grosor calculados por medio de la densidad se compararon satisfactoriamente con los obtenidos por medición directa, como se puede apreciar en la tabla 1.

Películas de quitosana con un grosor que oscilaba entre 15 y 20  $\mu\text{m}$  no brindaron espectros infrarrojos de buena calidad. Por ese motivo se prepararon películas con grosores de aproximadamente 13 y 6  $\mu\text{m}$ . Al lograr obtener las películas con el grosor deseado se puso de manifiesto que el método para controlar el grosor había sido certeramente empleado.

Los mejores espectros IR fueron registrados con películas de aproximadamente 6  $\mu\text{m}$ . Los espectros de las películas fueron los característicos de esta quitosana, destacándose por una mejor definición y mayor calidad. En la figura 2 se muestra el espectro IR típico de una película de quitosana.

Samuels /10/, en un detallado estudio realizado sobre las películas de quitosana, diferencia dos formas estructurales distintas denominadas I y II, en dependencia del método de formación, con rasgos distintivos en sus espectros IR. A juzgar por esta característica, al parecer, en nuestras películas predomina la forma II.

No se observaron diferencias significativas en los valores del grado de acetilación calculado a partir de la relación  $A_{1650}/A_{1430}$  según la fórmula propuesta por Peniche y colaboradores /11/ y el valor de este parámetro para la quitosana de partida (tabla 2).

Tampoco la determinación del ángulo de contacto manifestó diferencias notables entre las películas obtenidas por los métodos ensayados (tabla 2). Como se observa, el ángulo de contacto con el agua osciló alrededor de 80°.

Al estudiar las películas por análisis térmico, se observaron en las curvas DTG los efectos característicos de la quitosana a 280° y 560°, los cuales están asociados a pérdidas de peso similares a las de la muestra original, aunque es de señalar que el contenido de agua es mayor en las películas (figura 3).

En la determinación del porcentaje de grupos acetilo a partir del análisis térmico según el método de García y col. /12/ no se observaron diferencias significa-



tivas entre las muestras, lo que coincide con los resultados obtenidos con la técnica infrarroja (tabla 2).

Para las películas analizadas no se apreciaron diferencias ni en la forma de las curvas, ni en las temperaturas de los efectos, ni en las pérdidas de peso asociadas a los mismos. Para las películas PSa se obtuvo una mayor dispersión en los por cientos de pérdidas de peso, lo cual pudiera estar relacionado con la mayor heterogeneidad detectada para este tipo de películas.

No obstante, las relaciones de alturas en los picos principales evaluados en las curvas ATD, sí acusaron diferencias entre las películas y la quitosana original. Como se observa en la figura 3, para el polímero de partida esta relación es mayor.

Con anterioridad se ha reportado /12/, que en la intensidad del primer efecto exotérmico de la quitosana y la quitina, influyen el grado de acetilación, el peso molecular y el ordenamiento intermolecular, aunque para los dos primeros deben observarse además, variaciones en la temperatura de pico y en la pérdida de peso asociada. La aparente disminución en la intensidad del primer efecto exotérmico para las películas debe responder, principalmente, a un aumento en el ordenamiento, ya que no se observaron otras variaciones. El aumento del tiempo de descomposición a partir de

los 44 °C está en correspondencia con esta suposición.

La probable incidencia de las condiciones experimentales, tales como el grado de empaquetamiento en el crisol y el tamaño de partícula en la alteración observada en la curva de ATD, fue descartada al analizar muestras de la quitosana original y de la película SSa después de una trituration efectuada en molino de bola, hasta obtener un tamaño de partícula muy fino.

El aumento del valor de la relación en las alturas de pico en las curvas de ATD (figura 4) evidencia, según toda probabilidad, una disminución en la cristalinidad, como consecuencia de la trituration.

La disminución de la pérdida de peso asociada al segundo efecto y el ligero corrimiento a menores temperaturas de los efectos exotérmicos en las curvas ATD y DTG de las muestras trituradas (figura 4), con respecto a los experimentos anteriores (figura 3), se deben interpretar como consecuencia del cambio de las condiciones experimentales.

La figura 5 muestra los difractogramas de la quitosana original y de una de las películas SSa. El aumento del ordenamiento de este polímero al formarse la película, tal y como se evidencia el análisis térmico, fue corroborado por difracción de rayos X. Un resultado similar ha sido obtenido recientemente /13/.

## CONCLUSIONES

Las películas de quitosana preparadas mediante evaporación de disolvente y posterior neutralización, resultan más homogéneas que las formadas por inmersión en un no solvente del polímero. Los espectros infrarrojos y los valores del ángulo de contacto con el agua no mostraron diferencias entre las películas obtenidas por los distintos métodos. Los resultados del análisis térmico y de la difracción de rayos X de las

muestras, indican que el proceso de formación de las películas va acompañado de un aumento en el ordenamiento de las cadenas poliméricas.

Se continuará profundizando en la determinación de las características estructurales de las películas de quitosana y su influencia en las propiedades físico-mecánicas de las mismas. En este sentido, es de esperar que la utilización del análisis térmico pueda resultar, además de novedoso, de gran utilidad.

TABLA 1

GROSOR DE PELICULAS DE QUITOSANA DETERMINADO POR DOS VIAS DIFERENTES ( $\mu$  m)

	Calculado por densidad	Medido directamente
SSa	19,5	21 $\pm$ 3
SSm	15,3	16 $\pm$ 1
	16,7	16 $\pm$ 1
SAm	20,3	21 $\pm$ 2
	18,2	18 $\pm$ 3
PAc	17,3	17 $\pm$ 6
	17,8	22 $\pm$ 7

Tabla 2

POR CIENTO DE GRUPOS ACETILOS EVALUADOS POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (IR) Y ANALISIS TERMICO (AT) Y VALORES DEL ANGULO DE CONTACTO ( $\theta$ ) CON AGUA

	IR	AT	$\theta$ (grados)
Quitosa	2,7	2,4	
SSa	3,4	2,8 $\pm$ 0,1	83 $\pm$ 5
SSm	3,1	2,4	78 $\pm$ 3
SAm	3,5	-	76 $\pm$ 2
PSa	-	2,6 $\pm$ 0,2	84 $\pm$ 4
PAc	2,8	-	83 $\pm$ 5
PSm	-	-	81 $\pm$ 4

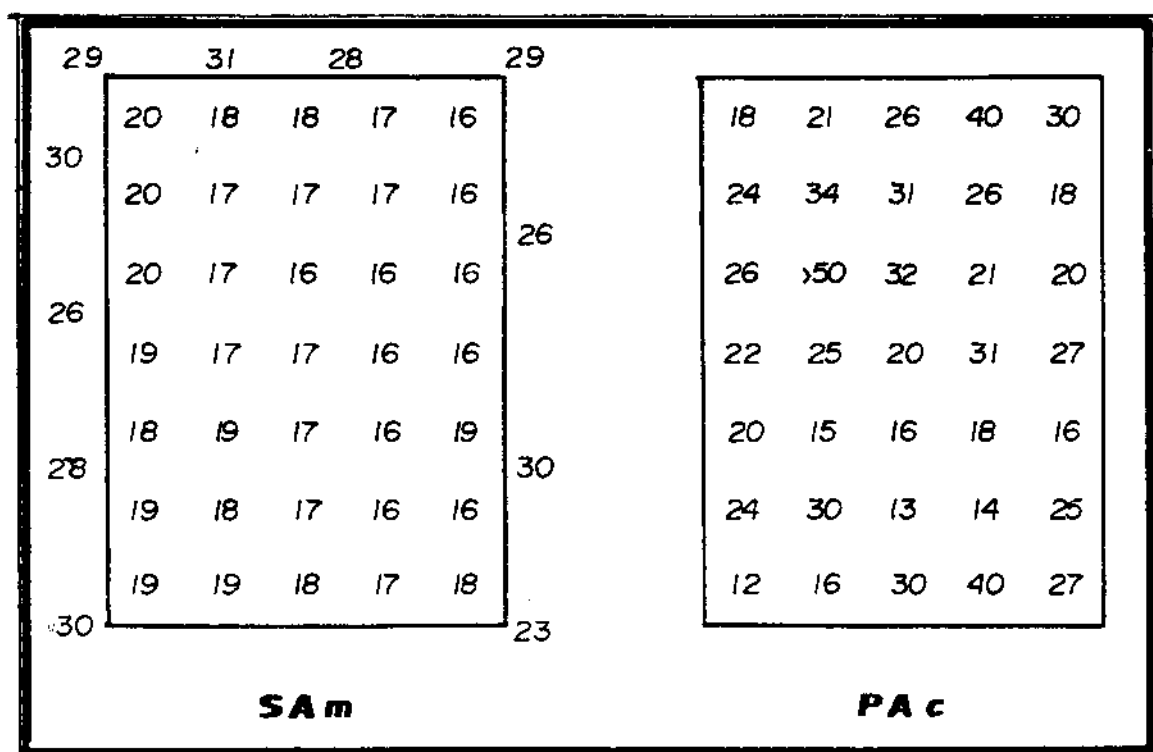


Fig. 1 Distribución del grosor ( $\mu$  m) de la película (los valores del borde se indican fuera)

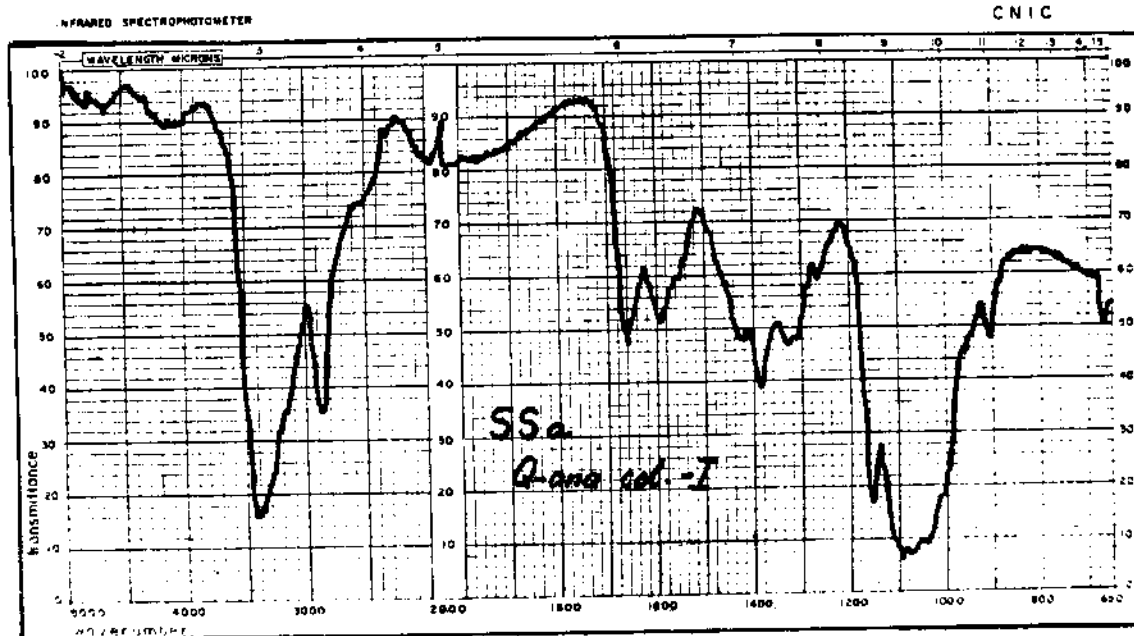
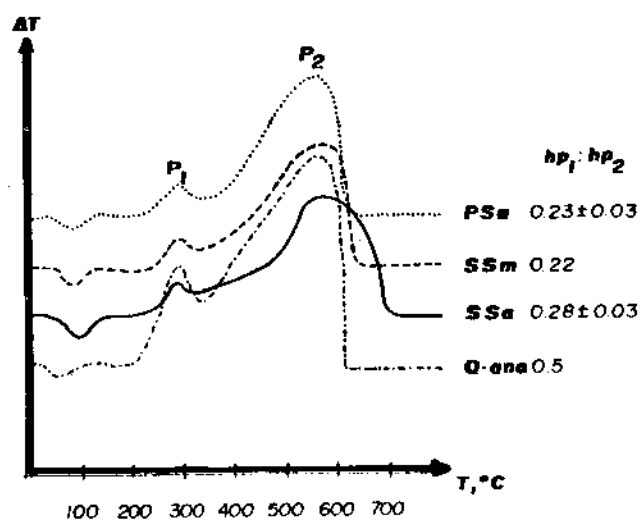


Fig. 2 Espectro infrarrojo de una película de quitosana

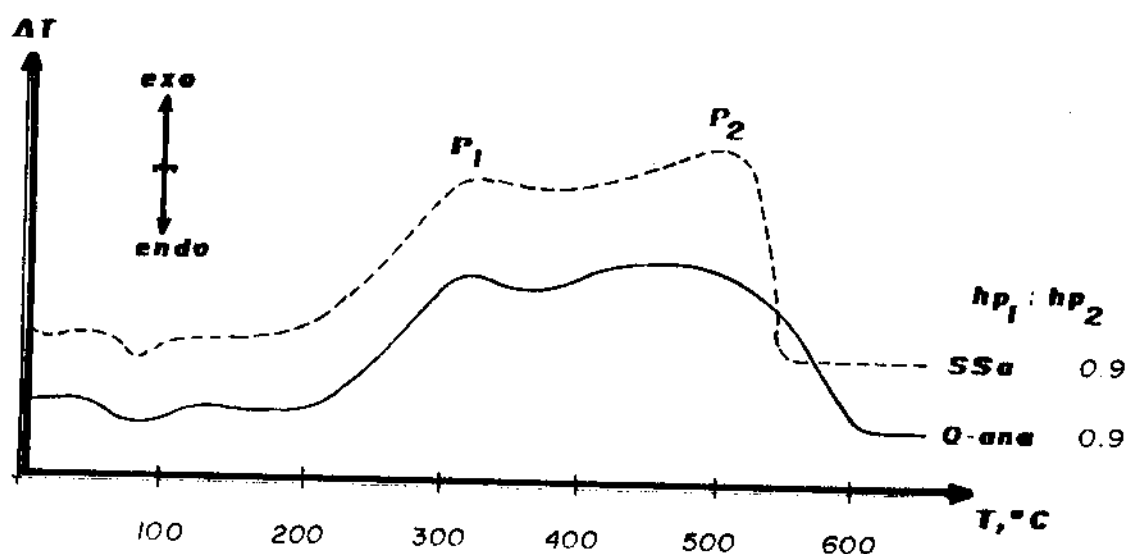


**% PERDIDA DE PESO ASOC.**

	80	280	560	$/ T_{DTG} ^\circ C$
Q-ana col.	13	33	36	
SSa	19±0.5	31±0.5	38±1	
SSm	18	30	37	
PSa	18±4	30±1.5	36	

Fig. 3 Curvas de ATD de las películas y la quitosana original y valores de pérdidas de peso asociadas





% PERDIDA DE PESO ASOC.				
	80	260	500	$T_{DTG} ^\circ C$
Q-ana col	14	35	29	
SSa	10	33	26	

Fig. 4 Curvas de ATD de una película y la quitosana original previamente molinados, y valores de peso asociados

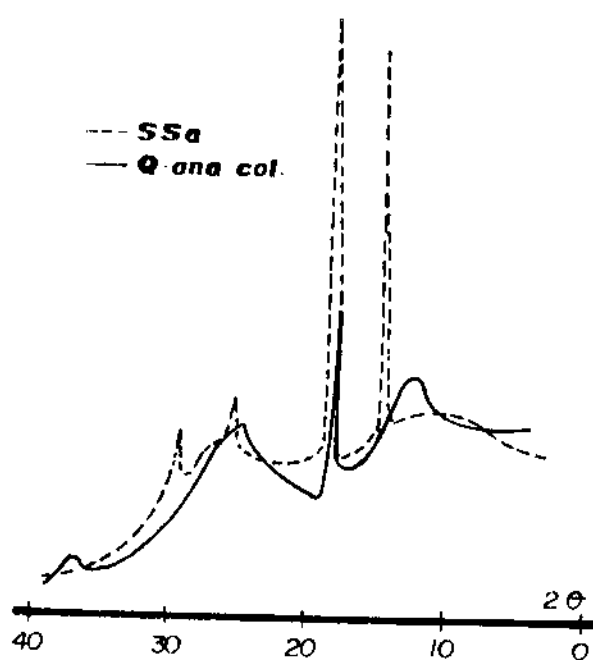


Fig. 5 Difractogramas de una película y la quitosana original

## BIBLIOGRAFIA

1. MUZZARELLI, R.A.A.: Chitin, 1ra. edición, Pergamon Press, Oxford, p. 309, 1977.
2. AUSTIN, P.R.: United States Patent No. 4 309 534, Washington, 1982.
3. BERGER, M.; United State Patent No. 4 383 022, Washington, 1983.  
BERGER, M.; C.H. BYERS; J.J. MAGENHEIMER: United States Patent No. 4 386 151, Washington, 1983.
4. MUZZARELLI, R.A.A.: Carbohydrate Polymers, vol. 3, pp. 53-75, 1983.
5. GARCIA, I. y col.: Solicitud de Patente No. 35 844, ONKITEM, La Habana, 1983.
6. NEUMANN, A.W.; R.J. GOOD: Surface and Colloid Sci., Plenum Press, New York (Ed. by R.J. Good and R.R. Stromberg), vol. 11, Chap. 2, pp. 32-43, 1979.
7. KIENZLE-STERZER, C.A.; D. RODRIGUEZ-SANCHEZ; C.K. RHA: Makromol. Chem., vol. 183, pp. 1353 - 1359, 1982.
8. MUZZARELLI, R.A.A.: Natural Chelating Polymers, Pergamon Press, New York, pp. 171- 173 , 1973.
9. CLARK, R.B.; B.L. AVERBACH: Oceans, Ocean Challenge, Annu. Comb. Conf., pp. 82 - 86, 1978.
10. SAMUELS, R.J.: J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. Vol. 19, No. 7, pp. 1081 - 1105, 1981.
11. PENICHE, C.; J.M. NIETO; I. GARCIA; J. FERNANDEZ-BERTRAN: Bioorganicheskaya Khimiya, vol. 10, No. 9, pp. 1248 - 1252, 1984.
12. GARCIA, I.; C. PENICHE; J.M. NIETO: J. Thermal Analysis, vol. 28, pp. 189 - 193, 1983.
13. GENIN, Ya. V., et al.: Vysokomol. Soed., vol. 46, No. 11, pp. 2411 - 2416, 1984.

# CARACTERIZACION DEL AGAR EXTRAIDO DE DOS ESPECIES DE ALGAS ROJAS CUBANAS

A. I. Usov, S. V. Yarotski, M. L. Estévez

Instituto de Química Orgánica, Academia de Ciencias de la URSS, Facultad de Química, Universidad de Oriente

## RESUMEN

CARACTERIZACION DEL AGAR EXTRAIDO DE DOS ESPECIES DE ALGAS ROJAS CUBANAS

A.I. Usov, S.V. Yarotski, M.L. Estévez

En este trabajo se realiza una investigación sobre la estructura química del agar extraído de las algas rojas Gelidiella acerosa y Digenea simplex.

Se demuestra además, la alta calidad de ambos preparados, como productos formadores de gel.

## ABSTRACT

CHARACTERIZATION OF AGAR EXTRACTED OF CUBAN RED SEAWEEDES

A.I. Usov, S.V. Yarotski and M.L. Estévez

In the present paper the chemical structure of agar extracted of the cuban red seaweeds Gelidiella acerosa and Digenea simplex is reported. The high quality of the jelly properties of both products demonstrated.

## INTRODUCCION

Las algas marinas han sido empleadas desde la antigüedad como fuente de productos con propiedades medicinales, en lo que podríamos llamar medicina popular.

En los últimos años (a partir de la década del 60) se ha experimentado en la búsqueda e identificación de productos con actividad biológica en las algas, y así se han encontrado productos con posibilidades de uso como antibióticos, vermífigos, antihelmínti-

cos, antihipertensivos, anestésicos, anticoagulantes, vitaminas con actividad hipocolesterolémica, antitumoral, etc.

Ahora bien, los productos de las algas marinas más conocidos y ampliamente utilizados son: el agar, carragenano y ácido algínico, y en el presente no parece factible una alternativa de preparados artificiales para sus múltiples usos.

Presentado 29-4-86

© Universidad de Oriente

Revista Cubana de Química, Vol. II No. 3, 1986

El agar es un importante producto extraído de varias especies de algas rojas (clase Rhodophyceae), conocidas como agarofitas, principalmente de las representantes del orden Gelidiales y, de forma general, entre los diferentes tipos de los géneros: Gelidella, Gelidium, Pterocloidia /1/. En la URSS, la principal fuente de agar es la Ahnfeltia plicata.

El agar posee propiedades gelantes, emulsificantes, absorbentes, lubricantes y coloidales, que son las que determinan sus múltiples usos, tales como:

- agar como agente gelante y emulsificante (cosméticos, cremas farmacéuticas, alimentos, emulsiones, etc.
- agar como agente de suspensión y coagulantes (radiología, como coloide, etc.)

- agar como medio inerte de cultivo bacteriológico,
- agar como laxante y para la preparación de vacunas, cápsulas, pastillas medicinales, etc.

El agar es una mezcla compleja de polisacáridos, que puede ser separada en dos fracciones /2/: la agarosa, que es un polisacárido neutral, y la agarpectina, que contiene un galactano ácido (sulfatado). La proporción relativa de ambos componentes varía en dependencia de la especie de alga y del método de extracción.

La agarosa prácticamente no contiene grupo sulfato, y su molécula está constituida en una forma regular alternada de unidades de  $\beta$ -D-galactosa sustituida en posición 3 y 3,6-anhidrido- $\alpha$ -L-galactosa, sustituida en posición 4 /3/, tal como se muestra en la figura 1.

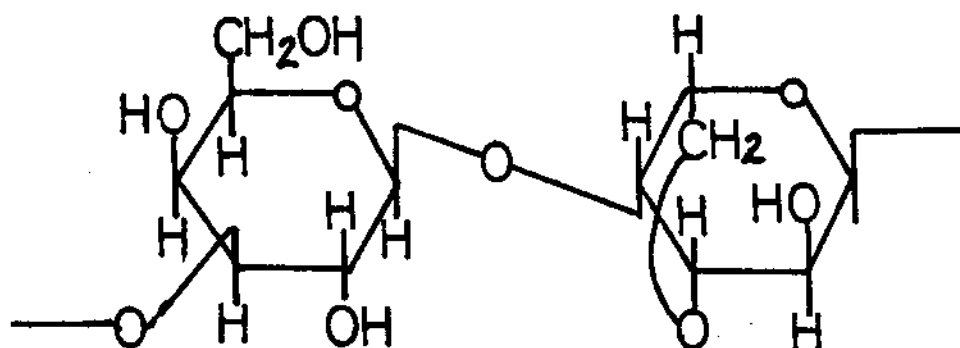


Fig. 1 Estructura de la agarosa



El disacárido que se repite de manera uniforme para formar el polisacárido agarosa, se denomina agarobiosa.

La estructura presentada es ideal, ya que en general los preparados comerciales de agarosa contienen también pequeñas cantidades de -L-galactosa, xilosa y los grupos hidróxilos de las unidades de galactosa pueden estar sustituidos por grupos 6-sulfato y metoxilo; el grado de pureza depende de la especie, y el método de extracción y purificación utilizado.

La agarpectina también está constituida por D-galactosa y 3,6-anhidro-L-galactosa, además, contiene hasta 10 % de L-galactosa, hasta 10 % de grupo sulfato y cerca de 1 % de ácido /4/.

Por el método de cromatografía en Sefadex DEAE, la agarpectina puede dividirse en fracciones, y demostrarse que a un aumento del contenido de grupo sulfato, le acompaña una correspondiente disminución de 3,6-anhidro-L-galactosa y de su propiedad de formar gel /5/.

La propiedad gelificante característica del agar se le atribuye particularmente a la fracción agarosa, y cualquier modificación estructural que tienda a mejorar esta propiedad, va a estar asociada con la disminución del contenido de 6-sulfato-L-galactosa y al aumento del contenido de 3,6-anhidro-L-galactosa.

En Cuba se han realizado algunas experiencias para analizar las posibles especies que pueden producir agar /6, 7/.

En el catálogo de algas cubanas /8/ aparecen las especies de algas colectadas en Cuba hasta 1973, en el mismo encontramos numerosas especies que se han dado a conocer en otros países como fuentes de agar.

Sin embargo, hasta el momento, en Cuba no se han realizado investigaciones referentes a la determinación estructural de estos valiosos polisacáridos.

Estos estudios poseen una gran importancia, ya que las propiedades del agar dependen de la composición del polisacárido y de su estructura macromolecular; así, es conveniente y necesario conocer las características estructurales del agar para el uso adecuado en sus diferentes aplicaciones.

Este trabajo tiene como objetivo la extracción y estudio químico del agar extraído de las algas rojas Gelidiella acerosa (orden Gelidiales) y Digenes simplex (orden Ceramiales).

#### MATERIALES Y METODOS

##### a) Colecta y preparación de las algas

Las algas fueron colectadas en Cayo Damas, Santiago de Cuba, en enero de 1980; primero se lavan con agua, se limpian de materiales extraños, se secan

y pulverizan. Posteriormente se tratan en un Soxhlet con metanol o acetona para eliminar las materias colorantes y otros compuestos de masa molecular menor.

b) Extracción del alga

El alga seca y pulverizada se extrae con agua caliente y se agita durante cuatro horas, se centrifuga en caliente (esta operación se repite tantas veces como sea necesario) y el extracto acuoso gelatinoso se congela. Después de congelado el extracto, se filtra a través de una gasa dejando que se descongele lentamente, con lo cual el agar queda en la gasa. Este método es bien conocido para la separación y purificación del agar del extracto acuoso. El proceso de congelación y descongelación se repite varias veces.

c) Determinación de los monosacáridos constituyentes

Una pequeña porción del polisacárido (aproximadamente 5-10 mg) se trata con  $H_2SO_4$  2N en ampula cerrada, durante seis horas a  $100^\circ C$ . La mezcla de hidrólisis se neutraliza con  $BaCO_3$ , se concentra al vacío, y el residuo se cromatografía sobre papel Filtrak FN11 en el sistema de solvente butanol-piridina-agua (6:4:3). Para revelar el cromatograma se usa ftalato de anilina.

d) Otras determinaciones

La determinación cuantitativa del grupo sulfato se realiza por el método de Dodgson /9/, y de 3,6-anhidro-L-galactosa por el Yaphe /10/. También se utilizó el método de RMN- $C^{13}$  en el equipo Bruker Physik WP-60.

RESULTADOS Y DISCUSION

Los rendimientos de agar extraído de Gelidiella acerosa y Digena simplex fueron 37 y 32,9 % respectivamente, los cuales se consideran altos.

El resultado de la cromatografía dió casi totalmente galactosa y trazas de 6-O-metil-galactosa, y muestra un producto de alta pureza.

La determinación cuantitativa de grupo sulfato y 3,6-anhidro-L-galactosa fueron respectivamente para Gelidiella acerosa y Digena simplex de 1,9, 32,8, 2,15 y 28,5 %.

Estos hallazgos son semejantes a resultados típicos para la agarosa, o sea, alto contenido de 3,6-anhidro-L-galactosa y bajo contenido de grupo sulfato.

Recientemente se ha mostrado que la RMN- $C^{13}$  /11/ ofrece un método conveniente y rápido para la identificación y caracterización de polisacáridos tipo agar.

El espectro de RMN- $C^{13}$  de las muestras fueron obtenidos por solución de  $D_2O$  y los resultados obtenidos por nosotros para ambas

muestras de agar, coinciden entre sí y con el espectro de una muestra de agarosa pura.

Las señales (figura 2) en 102,2 y 98,0 p.p.m. se atribuyen al carbono anomérico (C-1) de los residuos de  $\beta$ -D-galactopirano-

silo y 3,6-anhidro- $\alpha$ -L-galactopiranosilo respectivamente; se demuestra así la configuración L de la 3,6-anhidro-galactosa, así como un alto grado de regularidad en la constitución de las moléculas del polisacárido.

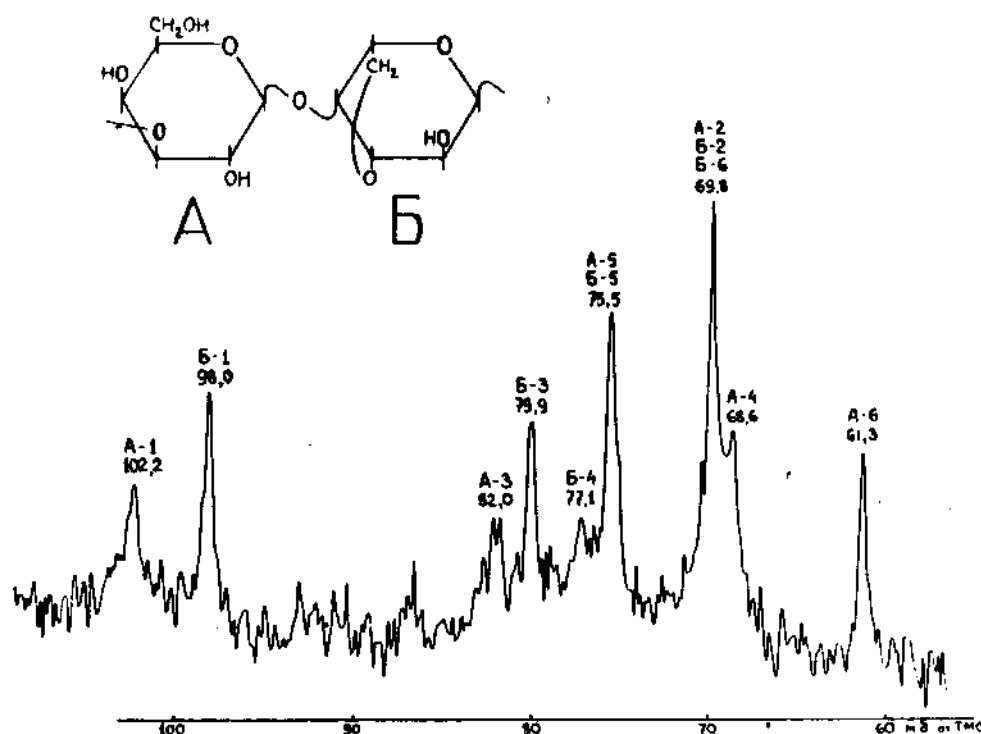


Fig. 2 Espectro de RMN- $C^{13}$  del agar de Digenea simplex

Resultados similares con el espectro RMN- $C^{13}$  fueron reportados por diversos autores /12/, para el agar extraído de otras especies de algas rojas.

Los productos obtenidos por nosotros forman geles muy firmes en bajas concentraciones, los cuales se reblandecen con dificultad a una temperatura cercana a los 100 °C.

Tales hallazgos concuerdan con la literatura, ya que la Gelidiella acerosa se ha estudiado como fuente potencial de agar en la India /13, 14/, Taiwan /15/ y Viet-Nam /16/ y la Digenea simplex en Japón /17/.

Los resultados de nuestro trabajo permiten concluir que la fracción agar de las algas rojas Gelidiella acerosa y Digenea simplex

Revista Cubana de Química.

plex, colectadas en Cuba, tienen una estructura similar a la agarrosa y constituyen agar de alta calidad; de modo que ambas especies pueden ser consideradas como fuentes perspectivas para la organización en Cuba de la industria del agar,

#### BIBLIOGRAFIA

1. WHISTLER, R.L., J.N. DE MILLER: Industrial gums. Academic Press, 1973.
2. ARAKI, C.: Chem. Abst., No. 32, p. 4172, 1938.
3. \_\_\_\_\_: Chem. Abst., No. 51, p. 16310, 1957.
4. HIRASE, S.: Chem. Abst., No. 51, p. 3462, 1957.
5. DUCKWORTH, M.; W. YAPHE: Carbohydr. Res., No. 16, p. 189, 1971.
6. DIAZ PI-FERRER: Taxonomía, ecología y valor nutricional de algas marinas cubanas III. Algas productoras de agar. Memorias ICIT, 17, 1961.
7. SOLONI, F.G.: Ficcocoloides de algas marinas cubanas. Centro de Investigaciones Pesqueras, La Habana, 1954.
8. SUAREZ, A.M.: Catálogo de algas cubanas. Centro de Investigaciones Marinas, La Habana, 1973.
9. DODGSON, K.S.; R.G. PRICE: Biochem. J., vol. 84, p. 106, 1962.
10. YAPHE, W.; G.P. ARSENAULT: Anal. Biochem., vol. 13, p. 143, 1965.
11. YAROTSKI, S.V.; A.S. SHASHKOV, A.I. USOV: Biorganicheskaya Khim., vol. 3, No. 8, p. 1135, 1977.
12. HAMER, G.K., et al.: Carbohydr. Res. No. 54, C 7, 1977.
13. DOSHI, Y.A., P.S. RAO: Res. Ind. No. 14, p. 71, 1961.
14. Indian Patent 138 358, Chem. Abst. No. 91, 1593385, 1979.
15. SU, H.M.; et al.: Chem. Abst. No. 90, 100139, 1979.
16. Chem. Abst., No. 62, p. 2950, 1965.
17. TOMODA, M.; et al.: Chem. Pharm. Bull., No. 20, p. 953, 1972.

# CHAMACAGENINA: UNA NUEVA SAPOGENINA ESTEROIDAL

M. J. Basterrechea, J. L. Mola, F. Coll, C. Pérez, CL. Nogueiras

Facultad de Química, Universidad de La Habana

## RESUMEN

CHAMACAGENINA: UNA NUEVA SAPOGENINA ESTEROIDAL

M.J. Basterrechea, J.L. Mola, F. Coll, C. Pérez, Cl. Nogueiras

Una nueva sapogenina espiroestánica, nombrada chamacagenina, ha sido obtenida del Solanum chamaecanthum y su estructura (elucidada mediante estudios de sus espectros IR, RMN y masas) corresponde con (25R)-spirost-5-en-3 $\beta$ , 15 $\alpha$ , 21-triol.

## ABSTRACT

CHAMACAGENIN: A NEW SPIROSTAN SAPOGENIN

M.J. Basterrechea, J.L. Mola, F. Coll, C. Pérez and C. Nogueiras

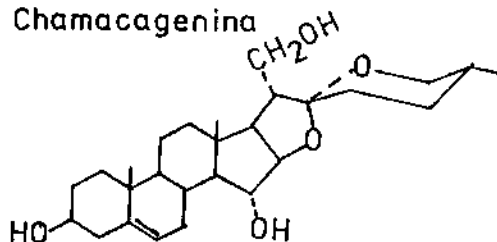
A new spirostan sapogenin named chamacagenin has been obtained from Solanum chamaecanthum and its structure elucidated by IR, NMR and mass spectral as (25R)-spirost-5-en-3 $\beta$ , 15 $\alpha$ , 21-triol.

## INTRODUCCION

En trabajos anteriores reportamos la existencia de una nueva sapogenina esteroideal que denominamos chamacagenina /1/.

En el presente trabajo reportamos el aislamiento y la elucidación estructural de una nueva sapogenina esteroideal que denominamos chamacagenina.

Chamacagenina



Presentado 29-4-86

© Universidad de Oriente

Revista Cubana de Química, Vol. II No. 3, 1986

## RESULTADOS Y DISCUSION

Este compuesto se encuentra en la planta en 0,010 %. Fue eluido con cloroformo:metanol (95:5) y cristalizado de acetona p.f. 220-2 °C y  $[\alpha]_D^{25}$  -44.

El espectro infrarrojo, presenta bandas de absorción en 3 440 y 1 050  $\text{cm}^{-1}$  características de alcoholes y en 970, 920, 900(f), 870  $\text{cm}^{-1}$ ; típicas de un sistema espiroestánico. Como la banda de 900  $\text{cm}^{-1}$  es mucho más fuerte que la de 920  $\text{cm}^{-1}$ , debe ser una sapogenina esteroideal 25R /2/.

El espectro de masas presenta un ion molecular en m/z 446, lo

que sugiere una sapogenina esteroi-  
dal con tres grupos hidróxilos y  
un doble enlace. Los iones frag-  
mentos en  $m/z$  139 y 115 caracte-  
rísticos de sapogeninas esteroi-  
dales sin sustituyentes en el  
anillo F, aparecen débiles (35 y  
50 % respectivamente) y en  $m/z$   
155, característico de sapogeni-  
nas esteroideas con un grupo hi-  
dróxilo en el anillo F en las  
posiciones C-25 ó C-26 /3/ en só-  
lo un 45 %. Por lo que de ser una  
sapogenina esteroideal, debe poseer  
un grupo hidróxilo en una posición  
que afecte el esquema de fragmen-  
tación. En el caso de las sapoge-  
ninas esteroideas con una fun-  
ción hidroxilada en C-15, aparece  
un ion fragmento importante que  
contiene los anillos E y F en  
 $m/z$  168 /4/. En nuestro caso apa-  
rece un ion fragmento en  $m/z$  184  
(25 %) que corresponde al aumento  
de 16 unidades de masa, lo que  
sugiere la existencia de un grupo  
hidróxilo en los anillos E ó F y  
sugiere la presencia de otro en  
C-15. Esto se corrobora por la  
aparición de un ion fragmento en  
 $m/z$  166 (55 %) que debe correspon-  
der a una pérdida de agua favoreci-  
da. Además, aparece un ion frag-  
mento importante en  $m/z$  361 (62 %)  
que sugirió, en un inicio, una  
función hidroxilada en C-23 tal y  
como ha sido reportado por algu-  
nos autores /5/, que plantean que  
la aparición de este ion fragmen-  
to es diagnóstico de una función  
hidroxilada en esta posición.

El espectro de RMN H a 90 MHz  
corrobora la presencia de un do-  
ble enlace al aparecer en 5,35  
ppm un multiplete correspondien-  
te a un protón vinílico. Aparece  
un singlete en 1,04 ppm (3H) pa-  
ra el metilo C-19, característico  
de un sistema  $\Delta^5 -3 \beta$  hidroxila-  
do /6/ y otro en 0,80 ppm (3H)  
para el metilo C-18, que de exis-  
tir un grupo hidróxilo en C-15  
debe estar en posición  $\alpha$ , ya  
que de lo contrario aparecería  
esta señal a campos más bajos.  
Aparece un grupo de señales entre  
3,5 y 4,5 ppm (7H) para los pro-  
tones en C-26, C-3, C-16, C-15 y  
los unidos al carbono de la otra  
función hidroxílica. Además, apa-  
rece un doblete en 0,81 ppm  
( $J=7\text{Hz}$ ) para el metilo C-27, que  
corrobora la configuración 25R y  
no aparece el doblete del metilo  
C-21, lo que sugiere que la fun-  
ción hidroxílica se encuentra en  
este átomo de carbono.

La acetilación del compuesto  
S4 con anhídrido acético-piridina  
a temperatura ambiente, produce  
casi cuantitativamente el triace-  
tato, lo que se comprueba por su  
espectro IR, y RMN H. El espectro  
de RMN H del derivado triacetilado  
de S4 muestra dos singletes en  
2,05 (6H) y 2,08 (3H) ppm; carac-  
terístico de los protones de los  
tres grupos aceto. Aparece un  
multiplete en 3,35 ppm caracterís-  
tico del metileno C-26, un multi-  
plete en 4,65 ppm asignable al



protón  $\alpha$  en C-3, un doble doblete en 5,14 ppm ( $J=11$ ,  $J=4,5$ Hz). característico del protón  $\beta$  en C-15, lo que corrobora que S4 posee un grupo hidróxilo  $\alpha$  en C-15. Además aparece un sistema complejo de señales en 4,20 ppm (3H), aproximadamente, que debe corresponder al doble doblete del protón en C-16 y al grupo metileno C-21. No aparece el doblete característico del metilo C-21, lo que corrobora que este átomo de carbono se encuentra unido a un grupo hidróxilo. Para terminar de comprobar si el grupo hidróxilo se encuentra en C-21 y descartar la posibilidad de que aparezca en C-23 se realizó el espectro de RMN<sup>13</sup>C de S4.

Se descarta totalmente la posibilidad de que la función hidroxílica pueda estar en C-23, ya que no se observa un efecto  $\beta$  (aproximadamente +7 ppm) sobre la señal del C-22. Aparece una señal a 61,7 ppm (INEPT negativo) correspondiente a un grupo metileno que debe estar unido a un hidróxilo, por lo que debe existir un grupo alcohólico primario. La única posición en que esto es posible, teniendo en cuenta los aspectos discutidos anteriormente, es en C-21. En la tabla 1, se hace la comparación entre la chamagenina y S4, observándose que aparece un efecto  $\alpha$  de +47,3 ppm para C-21 (INEPT negativo), un efecto  $\beta$  de +7,0 ppm para C-20, un efecto  $\gamma$  de -6,0 ppm para C-17 y

TABLA 1

CORRIMIENTOS QUIMICOS DE RMN<sup>13</sup>C PARA LA CHAMACAGENINA

at.C	S4	INEPT	S3
1	37,3	-	37,3
2	31,6	-	31,3
3	71,6	+	71,6
4	42,2	-	42,1
5	140,3	0	140,2
6	121,5	+	121,6
7	32,7	-	32,3
8	31,9	+	31,7
9	49,7	+	49,7
10	36,5	0	36,5
11	20,5	-	20,7
12	39,7	-	42,2
13	40,8	0	40,2
14	61,0	+	60,3
15	79,9	+	79,5
16	91,4	+	89,8
17	53,5	+	59,5
18	17,1	+	17,4
19	19,4	+	19,4
20	48,6	+	41,6
21	61,7	-	14,4
22	110,2	0	109,1
23	32,3	-	31,5
24	28,8	-	28,8
25	30,2	+	30,2
26	67,0	-	66,9
27	17,0	+	17,1

efectos  $\delta$  de +0,6; +0,6 y +0,8 ppm para C-13, C-16 y C-23 respectivamente, que están de acuerdo con la estructura planteada.

La posición  $\alpha$  del hidróxilo en C-15 se confirma además, por el hecho de que el compuesto se aceta totalmente en condiciones suaves.

Todos los datos anteriores sugieren la estructura (25R) espirost-5-en-3  $\beta$ , 15  $\alpha$ , 21 triol. Este es un compuesto que se reporta por primera vez y fue denominado Chamacagenina.

#### PARTE EXPERIMENTAL

Los tallos y hojas del S. chamaecanthum Griseb fueron colectados en el municipio Guira de Melena, provincia La Habana en septiembre de 1982 y en enero de 1983.

Los tallos y hojas del Solanum chamaecanthum Griseb, secos y molidos (750 g) fueron extraídos con cloroformo y posteriormente con etanol. El extracto alcohólico fue concentrado hasta sirope y disuelto en ácido acético 20 %. Se extrajo con benceno:éter etílico (1:1), se saturó con NaCl y se extrajo con n-butanol. El extracto butanólico fue evaporado hasta sirope e hidrolizado con HCl 3N en etanol (1:1) durante 3 horas. Se vertió sobre igual volumen de agua y se extrajo con cloroformo. Este extracto clorofórmico (15,34 g) fue cromatografiado en columna de sílica gel 60 de < 230 mesh y

una presión de 2 atmósferas. El progreso de la separación fue seguido mediante cromatografía de capa delgada de sílica gel G (Merk) (cloroformo:metanol 27:3). La elución con cloroformo:metanol (95:5) produjo 150 mg de chamacagenina. Se cristalizó de acetona en agujas de p.f. 220-2 °C y  $[\alpha]_D^{25} -44$  (c=0,1 cloroformo).

EMIE 70 ev m/z (int.re.%): 446(19), 428(46), 361(62), 343(14), 325(18), 316(5), 315(11), 314(19), 301(4), 299(7), 298(4), 287(4), 283(7), 139(36), 115(50), 371(2), 361(2), 358(4), 316(6), 315(18), 301(2), 299(11), 298(19), 287(1), 283(5), 269(5), 265(8), 251(6), 168(66), 139(100); 126(73), 115(34).

RMN H (derivado triacetilado), cloroformo deuterado, en ppm ref. a TMS (multiplicidad, J en Hz, integración): 0,82(d, J=7, 3H); 0,88 (s, 3H); 1,04 (s, 3H); 2,05 y 2,08 (s, 6H, 3H); 3,35 (m, 2H); 4,20 (m, 3H); 4,65 (m, 1H); 5,14 (dd, J=4,5; J=11. 1H); 5,33 (m, 1H).

El resto de los datos se encuentran en el texto.

#### BIBLIOGRAFIA

1. BASTERRECHEA, M.O.; et al.: en prensa.
2. WALL, M.; et al.: Anal. Chem., No. 24, p. 1337, 1952.
3. BUDZIKIEWICZ, H.; J.M. WILSON; C. DJERASSI: Monatsch. Chem., No. 93, p. 1033, 1962.
4. DAWIDAR, A.M.; M.B.E. FAYEZ: J. Pharm. Sci., No. 63, p. 141, 1974.

5. FREIRE, R.; A.G. GONZALEZ; E. SUAREZ: Tetrahedron, No. 26, p. 3233, 1970.

6. WILLIAMS, D.; N. BHACCA: Tetrahedron, No. 21, p. 1641, 1965.

# DETERMINACION DE ELEMENTOS METALICOS EN ADITIVOS Y ACEITES LUBRICANTES POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORCION ATOMICA (E A A)

O. Ramírez Esteva, D. Ochoa, G. Escobar

Empresa Productora de Derivados del Petróleo, Santiago de Cuba

## AGRADECIMIENTOS

Los autores desean reconocer la ayuda prestada por el C.Dr. José A. Fernández, especialista en espectroscopía de absorción atómica, en el enfoque teórico de la observación experimental, por la Lic. Marielia Lluveras, colega en el campo analítico de la absorción atómica, en muchas discusiones estimulantes, y por Leonel Ley, economista del trabajo, en los cálculos estadísticos.

## RESUMEN

DETERMINACION DE ELEMENTOS METALICOS EN ADITIVOS Y ACEITES LUBRICANTES POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORCION ATOMICA (E A A)

O. Ramírez-Esteva, D. Ochoa, G. Escobar

Se desarrolló un método cuantitativo para la determinación de calcio, cobalto, cobre, hierro, magnesio, manganeso, níquel, plomo, potasio, sodio, zinc y estaño en aditivos, aceites lubricantes nuevos y usados y de sodio en petróleo combustible ligero, por E A A. Se ajustaron convenientemente la temperatura y el tiempo de calcinación.

Se detectó que el ácido nítrico ejerce un efecto acrecentador sobre la absorbancia de algunos elementos: cobre, hierro, magnesio, manganeso, plomo y zinc.

Se determinó que el efecto metal/metal no es de consideración en la absorbancia de los elementos metálicos estudiados.

Se determinaron las repetibilidades para los elementos ensayados, excepto para el estaño; las repetibilidades determinadas están dentro de los límites de precisión recomendados por la literatura.

Presentado 29-4-86

© Universidad de Oriente

Revista Cubana de Química, Vol. II No 3, 1986

## ABSTRACT

### DETERMINATION OF METAL ELEMENTS IN ADDITIVES AND LUBRICATING OILS BY SPECTROSCOPY OF ATOMIC ABSORPTION (A A S))

O. Ramírez-Esteve, D. Ochoa, G. Escobar

Is was developed a quantitative method for the determination of calcium, cobalt, copper, iron, magnesium, manganese, nickel, lead, potassium, sodium, zinc and tin by atomic absorption spectroscopy in additives, non-used and used lubricating oils and sodium in light fuel oil by A A S. Temperature and time of calcination were regulated.

It was advised that nitric acid introduces an enhancement effect on the absorbance of some elements: copper, iron, magnesium, manganese, lead and zinc.

It was not observed metal/metal effect.

It were calculated the repeatabilities the testing elements. All the repeatabilities were determined in the precision range which was recommended in the literature, except tin.

## INTRODUCCION

El uso de aditivos mejora de forma notable las características de los aceites lubricantes. Los aditivos empleados en Cuba contienen como elementos metálicos típicos el calcio y el zinc.

Los márgenes de concentración en que normalmente se presentan estos elementos en los aditivos y aceites de la industria de lubricantes en el país, son los siguientes: Ca, de 0,12 % a 12,5 % m/m y Zn, de 0,02 % a 12,0 % m/m.

La determinación de estos elementos en aditivos y aceites lubricantes, empleando como disolvente un éter de petróleo pesado (en inglés "White Spirit"), está normalizada desde la década de 1970 /1, 2/.

El análisis de metales en aceites lubricantes usados es más complicado que en aceites nuevos, a causa de que generalmente se pre-

sentan los primeros con partículas metálicas finas, suspensiones coloidales o sales metálicas. Esto da lugar a un problema de muestreo que en cierto modo se evita agitando vigorosamente todas las muestras antes de ser usadas.

Los metales típicos de desgaste y los intervalos de concentración en que normalmente se presentan éstos en los aceites usados recolectados en Cuba, se reportan a continuación /3/: Pb, de 0,01 % a 0,08 % m/m; Fe, de 0,005 % a 0,01 % m/m; Cu, de 0,001 % a 0,005 % m/m; Sn, Mn, Ni y Co, de 0,0001 % a 0,001 % m/m y Al y Cr, menor de 0,00005 % m/m.

Excepto el plomo, los valores reportados por uno de los autores del presente trabajo /3/ coinciden aproximadamente con los valores para metales de desgaste en los lubricantes usados en la R.D.A. /4/.

El análisis periódico de metales a los aceites lubricantes en servicio es muy importante, ya que a través de los resultados obtenidos puede evitarse una rotura mayor. Un incremento en el contenido de metales por encima de los valores típicos de desgaste en el aceite de transmisión o en el aceite motor de un automóvil, es indicativo de una avería potencial en la máquina. El incremento en particular de un elemento metálico puede indicar la localización de la avería. Por ejemplo, la presencia de plomo o estaño puede significar desgaste en un cojinete; el hierro, el cromo o el níquel, pueden indicar desgaste en el pistón; mientras que la contaminación por sodio puede surgir a través de una grieta en el sistema de enfriamiento.

El aceite usado recolectado en Cuba contiene un alto nivel de agua emulsionada. Elementos disueltos en el agua, como sodio, potasio, magnesio y calcio pasan al aceite. Por la aditivación del aceite nuevo, en el aceite usado persiste la presencia de calcio y zinc, ya que durante el servicio de lubricación no todo el aditivo presente se destruye, siendo el Ca elemento presente en un mayor nivel en el aceite usado. Los niveles encontrados para estos elementos son /3/: Ca, de 0,3 % a 0,06 % m/m; Na y Zn, de 0,01 % a 0,03 % m/m; y Mg y K, de 0,001 % a 0,01 % m/m.

Vol. II No. 3, 1986

Los aceites usados no pueden ser analizados por dilución directa, a causa de que grandes partículas metálicas suspendidas en el aceite tienden a pasar a través de la llama sin atomizarse y por tanto permanecen no detectadas. Para hacer el análisis en estos casos se procede a un paso previo de calcinación /6/. Esta técnica puede ser también adoptada para los metales en aditivos y aceites lubricantes nuevos, para las fases fango y filtrado del aceite usado prerrefinado y para el petróleo combustible ligero, tanto de la EPDP-SC como de importación.

La disolución y estabilización del número de oxidación de los elementos metálicos presentes en el residuo de calcinación requieren del empleo de ácidos inorgánicos fuertes, lo cual introduce aniones en la matriz original. Los iones sulfato, fluoruro y fosfato, reducen la absorbancia del calcio en grado considerable, pero el efecto de los iones cloruro o nitrato es mucho menos marcado, y para el caso del perclorato el efecto es inverso.

De todo lo anterior, Raola /7/ señala la importancia de una correcta selección del ácido, recomendando la utilización de los ácidos clorhídrico y nítrico, ya que sus aniones son los que generalmente ofrecen menor influencia sobre los elementos analizados. La incidencia de la naturaleza del ácido y su concentración so-



bre la absorbancia del elemento en la muestra a analizar, ha sido estudiada en la literatura y sus resultados a veces difieren por circunstancias varias. Por ejemplo, Raola /7/ reporta un efecto sólo ligeramente depresivo de los iones cloruro y nitrato sobre la absorbancia del calcio, mientras que en la investigación realizada por Montford y Cribbs /8/ se observa un acrecentamiento de la absorbancia del rutenio con la adición de ácido clorhídrico  $3 \text{ mol l}^{-1}$ . Esto es explicado por los autores debido (posiblemente) a la depolimerización ácida de algunas especies de rutenio.

Por otra parte, en los aceites lubricantes nuevos y en los aditivos, sólo se tienen uno o dos elementos a determinar, mientras que en los aceites usados pueden estar presentes de diez a veinte elementos diferentes.

En investigación realizada por uno de los autores del presente trabajo /3/ se determinaron catorce elementos metálicos en el aceite usado recolectado en Cuba. Esto hace que se tenga en cuenta el efecto interferente metal/metal. Price /5/ plantea que la severidad del efecto interferente metal/metal en diferentes matrices ácidas decrece en el orden á. clorhídrico / á. sulfúrico / á. fosfórico.

Este orden decreciente se explica porque la acción interferente aniónica de esos ácidos crece

en el sentido inverso, o sea, en este: á. fosfórico / a. sulfúrico / á. clorhídrico. Price no incluye en ese tratamiento general a un ácido fuertemente oxidante como es el nítrico, el cual en solución al 25 % v/v es el recomendado por la literatura analítica específica para disolver el residuo de calcinación, para un método de determinación de elementos metálicos aplicable tanto a aditivos y aceites lubricantes nuevos como a aceites lubricantes usados y combustibles /9/.

Para desarrollar un método generalizado de determinación de elementos metálicos en los productos nacionales, sean aceites lubricantes nuevos y sus aditivos, o aceites lubricantes usados, es necesario definir las variables de calcinación y las incidencias del volumen de ácido nítrico y el efecto metal/metal sobre la absorbancia de los elementos de mayor interés: el calcio y el zinc, por medir la aditivación y su persistencia luego del servicio de lubricación; y el sodio y el plomo, dado sus efectos perjudiciales, a los aceros que soportan altas temperaturas (como los quemadores de hornos y calderas) y a la salud humana, respectivamente. El control del nivel de los metales de desgaste tiene más importancia desde el punto de vista del incremento relativo que del de los valores absolutos.

El bajo nivel en que están

presentes el aluminio y el cromo (menor de 0,00005 % m/m) /3/, los hace no significativos dentro del contexto analítico que se estudia. Se trata entonces de desarrollar un método generalizado para doce elementos detectables con llama aire/acetileno: Ca, Co, Cu, Sn, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, K, Na y Zn.

Definir para ese método generalizado de determinación de elementos metálicos, las variables de calcinación y las interferencias químicas a las que se ha hecho referencia en el párrafo anterior, constituye el objetivo del presente trabajo.

#### MATERIALES Y METODOS

Se emplea un espectrofotómetro de absorción atómica SP 2 900 de la firma Pye Unicam Ltd. (Grupo Philips). Es un instrumento de doble rayo que mide la relación de salida y posee un registrador digital.

El ajuste de las condiciones operacionales del instrumento se realizó por el método de la máxima absorbancia, de acuerdo con las instrucciones /10/ e información /11/ que brinda la firma Pye Unicam Ltd. Las condiciones operacionales se reportan en la tabla 1.

El suministro de aire se garantiza con un compresor con presión de salida máxima de 300 kPa. Se emplea acetileno purificado 99,5 % min. de pureza), regulándose

una presión de entrada al instrumento máxima de 70 kPa.

Se emplea como modo de lectura de salida en el registrador digital, la integración simple cada 4 segundos, haciéndose el registro en absorbancia.

Para fijar el peso de muestra, se empleó el criterio reportado en la literatura analítica específica /9/, el cual se ha ampliado para el presente método y se presenta en la tabla 2.

La cantidad de muestra tomada se quema en el mechero y el residuo de carbón se trata con ácido clorosulfónico en proporción de 0,1 ml por cada 1 g de peso original de dicha muestra. Se calienta hasta total desprendimiento de vapores blancos y luego se calcina. Se emplean crisoles de platino o porcelana de 100 cm<sup>3</sup>.

Para definir la temperatura y el período de calcinación se empleó el criterio de la incineración completa. Con este fin se utilizaron dos muestras patrones confeccionadas en los Laboratorios de Investigaciones de la Compañía Burmah-Castrol de Aceites Lubricantes, en Pangbourne, Inglaterra: concentrado de aditivo I, Ca, 12,1 % m/m y concentrado de aditivo II, Zn, 9,20 % m/m.

Debe aclararse que las muestras de concentrados de aditivos se mezclan con aceite mineral para evitar salpicaduras, tomándose 9 g de aceite mineral por 1 g de muestra /12/. Para estas muestras

se tienen los siguientes factores de dilución  $F$  y de volumen inicial de disolución  $V_0$  de  $F = 1\ 000$  y  $V_0 = 100$  para el  $Zn$  y  $F = 250$  y  $V_0 = 100$  para el  $Ca$ . El residuo en el crisol se somete a extracción con ácido nítrico al 25 % v/v. El extracto luego es diluido hasta que la absorbancia sea menor de 0,750 /1/. De una vez, no se puede hacer una dilución mayor de 20 /2/.

Al crisol, luego de la extracción se le añade solución de ácido clorhídrico al 25 % v/v, y se hierve durante varios minutos para limpiarlo. Posteriormente se enjuaga con agua para análisis, se seca y se calcina en el horno mufla a  $775 \pm 25\ ^\circ C$  durante 10 minutos.

Todas las sustancias empleadas son de calidad "para análisis", de acuerdo con la norma cubana NC 20-03 "Productos Químicos. Clasificación por Calidades y Definiciones" /13/. El agua empleada cumple con la calidad de la norma cubana NC 21-01 "Agua para análisis" /14/.

Para la obtención de las curvas de calibración deben tenerse soluciones madre o de reserva con concentraciones altas de 500 a  $1\ 000\ mg\ l^{-1}$  y a partir de éstas diluir /15/. Dos soluciones de calibración, una de concentración el doble que la otra, son suficientes para construir el gráfico de calibración /9/. De acuerdo con la concentración caracterís-

tica de cada elemento y la restricción de absorbancia menor de 0,750 A, se determinaron las soluciones patrones de la calibración que se emplearon en el presente trabajo.

Para determinar el % m/m de un elemento metálico se emplea la expresión siguiente, tomada de la literatura normalizada /1/:

$$\% \text{ m/m} = \frac{V_0 \cdot C \cdot F}{10^4 \cdot M}$$

donde,

- $V_0$  volumen en el cual se disuelve inicialmente el peso de muestra  $M$  a analizar,  $cm^3$
- $C$  concentración en la curva de calibración para la última dilución de la muestra,  $mg\ l^{-1}$
- $F$  factor de dilución
- $M$  peso de muestra,  $g$

#### PARTE EXPERIMENTAL, RESULTADOS Y DISCUSION

Para definir la temperatura y el tiempo de calcinación hasta incineración total, se utilizaron varios tipos de aceites lubricantes, concentrados de aditivos y aceites usados. Las temperaturas de calcinación ensayadas fueron las empleadas en la norma cubana NC 33-16 "Petróleo y sus derivados. Método para la determinación del contenido de cenizas" /12/, encontrándose como adecuadas las condiciones siguientes:  $775 \pm 25\ ^\circ C$  y 60 min

de calcinación para los aceites lubricantes nuevos o usados, y  $775 \pm 25^\circ\text{C}$  y 90 min de calcinación para los aditivos y el petróleo combustible.

La incidencia del volumen de ácido nítrico al 25 % v/v sobre la absorbancia del calcio y la del zinc, se reporta en la tabla 3.

Para obtener estos resultados se procedió de la manera siguiente: el residuo de calcinación se obtuvo para cinco repeticiones en paralelo para el calcio y otras tantas para el zinc. Cada una de estas repeticiones fue sometida a digestión ácida con volúmenes diferentes: 5, 10, 15, 20 y  $25\text{ cm}^3$ , se calentó moderadamente hasta desprendimiento total de vapores pardos. Se filtró a un volumétrico a través de papel de filtro "Banda Roja", y se lavó el residuo de la extracción con igual volumen que el usado para la extracción pero en varias partes, vertiendo este lavado en el volumétrico, para enrasar finalmente con agua para análisis. Se diluye hasta alcanzar una concentración aproximada final de  $5,0\text{ mg l}^{-1}$  de Ca y  $1,0\text{ mg l}^{-1}$  de zinc.

En la tabla 3 se observa un incremento de la absorbancia a partir de la digestión, extracción y lavado (15 + 15). Esto es causado, evidentemente, porque a partir de este volumen se logra la extracción total de metales del residuo de calcinación. Para

volúmenes mayores a (15 + 15) la absorbancia se mantiene constante. Los valores de Ca y Zn en % m/m, a partir del volumen (15 + 15) están dentro del intervalo de reproducibilidad de la norma IP 308/82 en relación con los valores designados para los patrones, e incluso en el caso del Ca, coinciden exactamente con los valores del Laboratorio de Pangbourne.

Para obtener los datos de la tabla 3 es necesario, para cada una de las dosis de ácido, añadir a las soluciones patrones y al blanco (agua para análisis) de la curva de calibración, la misma cantidad de ácido nítrico al 25 % v/v que tenga la última dilución de la muestra. Los resultados obtenidos para las soluciones patrones con diferentes dosis de ácido se reportan en la tabla 4. Los valores de esta tabla demuestran que:

1. El ion nitrato ejerce sobre la absorbancia del Ca un ligero efecto depresor a partir de la adición de  $0,12\text{ cm}^3$  de ácido nítrico al 25 % v/v.
2. El ion nitrato ejerce sobre la absorbancia del Zn un ligero efecto acrecentador a partir de la adición de  $0,03\text{ cm}^3$  de ácido nítrico al 25 % v/v, en particular para la concentración de  $0,5\text{ mg l}^{-1}$ . Este efecto puede ser debido quizás a la inhibición de la hidrólisis del ion  $\text{Zn}^{2+}$ . El  $\text{Zn}^{2+}$

puede sufrir dos grados de hidrólisis, parcial o total, las que se presentan a continuación mediante las ecuaciones correspondientes:



Debe tenerse presente que el grado de hidrólisis es inversamente proporcional a la concentración de la sal hidrolizable /6/.

Como consecuencia de lo anteriormente planteado, se tiene, que el efecto del ion nitrato sobre la absorbancia del Ca no tiene afectación analítica si los patrones y el blanco tienen igual dosis de ácido que las muestras, que en el caso del Zn debe modificarse el intervalo de soluciones patrones de calibración, suprimiéndose el uso del patrón de  $0,5 \text{ mg l}^{-1}$ .

Se estudió la acción del ácido nítrico sobre todos los metales presentes en los aceites usados, ambos en las concentraciones esperadas para la dilución final en estas muestras (ver tabla 5).

Se observa que el efecto no está sólo relacionado con la concentración del ácido, sino que para todos los elementos de transición, susceptibles de hidrólisis, se presenta un efecto acrecentador independientemente del nivel de ácido presente. En particular este efecto es notable en

los elementos Mn, Mg, Zn, Cu, Fe y Pb. Esto debe ser estudiado más profundamente, pues no existen en la literatura referencias que generalicen sobre este comportamiento.

La interacción metal/metal se estudió sobre la base de soluciones mezclas con los niveles esperados de cada elemento interferente a la dilución final del elemento sobre el cual se estudiaba la interacción. En ningún caso se observó efecto alguno sobre la absorbancia.

Empleando los aditivos I, II, III y IV (Ca/Zn) para aceites motores, V (Cl/Zn) para aceites de transmisión, VI (Zn/radical alquílico largo) para aceites industriales y VII (Zn/radical alquílico corto) antioxidante, sus mezclas con aceites básicos, aceites lubricantes marinos, motores, industriales y de transmisión, aceites lubricantes usados, y muestras del filtrado y el fango en la prerrefinación de aceites usados y de petróleo combustible ligero de la EPDP-SC y de importación, se determinaron las repetibilidades para los diferentes elementos ensayados, aplicando la norma cubana NC 20-08 "Evaluación estadística de los métodos de ensayo o de análisis químico" /17/. Los resultados obtenidos se reportan en la tabla 6.

Las repetibilidades del Zn y el Ca son del mismo orden aproximadamente que las repetibilidades

para el Zn y el Ca en la norma IP 308/82 /1/, muy usada internacionalmente en los laboratorios de la industria del petróleo.

Para los otros elementos, excepto en el caso del Sn, las repetibilidades de los valores medios de los niveles de magnitud inves-

tigados se corresponden con un coeficiente de variación del 1 %. Price /5/ señala que en un buen procedimiento analítico cuantitativo por absorción atómica se tiene un coeficiente de variación para las repeticiones del 1 % o menor.

TABLA 1

CONDICIONES OPERACIONALES INSTRUMENTALES PARA LOS ESPECTROFOTOMETROS DE ABSORCION ATOMICA DE LA PYE UNICAM LTD. SP-9, SP-190, SP-1900 Y 2900

Elemento	Longitud de onda nm	Paso de banda nm	Corriente de la lámpara mA
Ca	422,7	0,4	7
Co	240,7	0,2	8
Cu	324,8	0,4	4
Sn	224,0	0,4	5
Fe	248,3	0,2	8
Mg	285,2	0,4	3
Mn	279,5	0,2	7
Ni	232,0	0,2	8
Pb	217,0	0,4	4
K	766,5	0,4	5
Na	589,0	0,2	5
Zn	213,9	0,4	6

Para todos los elementos se tienen las mismas condiciones operacionales siguientes: altura del quemador, mm, 8; flujo de aire,  $l\ min^{-1}$ , 5,0 y flujo acetileno,  $l\ min^{-1}$ , 1,0.



TABLA 2

## MASAS DE MUESTRA

<u>Concentración esperada del elemento en términos de concentración caracte- rística, mg l<sup>-1</sup></u>	<u>Masa de muestra g</u>	<u>Volumen inicial (V<sub>0</sub>) al cual se diluye el extracto, cm<sup>3</sup></u>
1 x concentración característica	50	25
10 x concentración característica	50	50
100 x concentración característica	10	50
500 x concentración característica	5	100
1 000 x concentración característica	1	100
10 000 x concentración característica	1	250

Nota 1: En la tabla 2 se ha seguido la notación del Dr. Price, el cual a fin de evitar confusiones en la acepción de sensibilidad en los demás métodos ópticos, designa por "Concentración característica" la magnitud que históricamente se ha designado en absorción atómica como "Sensibilidad".

TABLA 3

EFFECTO DE LOS VOLUMENES DE HNO<sub>3</sub> AL 25 % v/v SOBRE LA ABSORCIÓN ATÓMICA DEL Ca Y EL Zn EN CONCENTRADOS DE ADITIVOS I Y II

<u>HNO<sub>3</sub> 25 % v/v</u>			<u>Calcio</u>		<u>Zinc</u>	
<u>cm<sup>3</sup></u>			<u>A</u>	<u>% m/m</u>	<u>A</u>	<u>% m/m</u>
<u>(digestión + lavado)</u>			<u>(última dilución)</u>	<u>(aditivo I)</u>	<u>(última dilución)</u>	<u>(aditivo II)</u>
<u>V<sub>a</sub></u>						
5	+	5	0,169	11,54	0,161	5,90
10	+	10	0,170	11,65	0,212	7,15
15	+	15	0,178	12,10	0,254	8,50
20	+	20	0,178	12,11	0,256	8,79
25	+	25	0,177	12,04	0,252	8,65

Nota 2: En la tabla 3 se tiene que V<sub>a</sub> es el volumen de ácido nítrico al 25 % v/v en la extracción (digestión+lavado)

TABLA 4

EFFECTO DE LOS VOLUMENES DE  $\text{HNO}_3$  AL 25 % v/v SOBRE LA ABSORCIÓN ATÓMICA DEL Ca Y EL Zn EN SOLUCIONES PATRONES PRIMARIAS

$\text{HNO}_3$ 25 % v/v, $\text{cm}^3$ ( $V_a/F = V_r$ )			Absorbancia de las soluciones de Ca, A, y de Zn, A', en patrones (concentración $\text{mg l}^{-1}$ )					
			<u>A (4.0)</u>	<u>A (6.0)</u>	<u>A (8.0)</u>	<u>A' (0.5)</u>	<u>A' (1.0)</u>	<u>A' (2.0)</u>
		0,00	0,151	0,226	0,277	0,152	0,281	0,506
10/250	=	0,04	0,151	0,226	0,277	-----	-----	-----
20/250	=	0,08	0,152	0,226	0,277	-----	-----	-----
30/250	=	0,12	0,151	0,223	0,273	-----	-----	-----
40/250	=	0,16	0,150	0,220	0,270	-----	-----	-----
50/250	=	0,20	0,149	0,218	0,268	-----	-----	-----
10/1000	=	0,01	-----	-----	-----	0,152	0,281	0,506
20/1000	=	0,02	-----	-----	-----	0,153	0,281	0,506
30/1000	=	0,03	-----	-----	-----	0,162	0,281	0,506
40/1000	=	0,04	-----	-----	-----	0,168	0,283	0,508
50/1000	=	0,05	-----	-----	-----	0,168	0,283	0,508

**Nota 3:** En la tabla 4 se tiene que,  $V_a$  es el volumen de ácido nítrico al 25 % v/v en la extracción,  $F$  es el factor de dilución y  $V_r$  es el volumen residual de ácido nítrico (dosis a añadir a los patrones), entendiéndose por soluciones patrones primarias aquellas preparadas por disolución de una masa de soluto sin necesidad de normalizar, o sus diluciones.

TABLA 5

EFFECTO DEL  $\text{HNO}_3$  SOBRE LOS METALES, AMBOS EN LA CONCENTRACION ESPERADA PARA LA DILUCION FINAL EN ACEITES LUBRICANTES USADOS

Elemento (Concentración)		A (+ $\text{HNO}_3$ )	A (- $\text{HNO}_3$ )
Ni	(6 $\text{mg l}^{-1}$ )	0,106	0,104
Sn	(20 $\text{mg l}^{-1}$ )	0,014	0,015
Mn	(6 $\text{mg l}^{-1}$ )	0,621	0,616
Co	(4 $\text{mg l}^{-1}$ )	0,300	0,297
Ca	(8 $\text{mg l}^{-1}$ )	0,340	0,346
Mg	(0,4 $\text{mg l}^{-1}$ )	0,495	0,482
Zn	(2 $\text{mg l}^{-1}$ )	0,509	0,503
Na	(0,6 $\text{mg l}^{-1}$ )	0,407	0,414
Cu	(4 $\text{mg l}^{-1}$ )	0,559	0,552
Fe	(8 $\text{mg l}^{-1}$ )	0,436	0,429
K	(1,2 $\text{mg l}^{-1}$ )	0,466	0,467
Pb	(8 $\text{mg l}^{-1}$ )	0,434	0,426

TABLA 6

## REPETIBILIDADES POR NIVELES DE MAGNITUD

Elemento	Nivel de magnitud, % m/m			Repetibilidad
Zn	5,0	a	12,0	0,15
Zn	1,0	a	5,0	0,05
Zn	0,50	a	1,0	0,015
Zn	0,10	a	0,50	0,007
Zn	0,050	a	0,100	0,0035
Zn	0,010	a	0,050	0,0020
Ca	5,0	a	12,5	0,4
Ca	1,0	a	5,0	0,15
Ca	0,50	a	1,0	0,05
Ca	0,15	a	0,50	0,02
Ca	0,080	a	0,150	0,008
Ca	0,030	a	0,080	0,004
Na	0,10	a	1,0	0,005
Na	0,010	a	0,100	0,0005
Na	0,0010	a	0,0100	0,00005
Cu	0,0010	a	0,0050	0,000025
Fe	0,0050	a	0,0100	0,000075
K	0,0010	a	0,0100	0,000050
Pb	0,0010	a	0,0800	0,00015
Mg	0,0010	a	0,0300	0,00005
Co	0,0001	a	0,0010	0,000005
Ni	0,0001	a	0,0010	0,000004
Mn	0,0001	a	0,0010	0,000005
Sn	0,0001	a	0,0010	0,00005

## CONCLUSIONES

De todo lo anterior se concluye que:

- La temperatura y el tiempo de calcinación se ajustaron convenientemente.
- Se detectó que el ácido nítrico ejerce un efecto acrecentador sobre la absorbancia de algunos elementos, más notable en los casos de cobre, hierro, magnesio, manganeso, plomo y zinc.
- Se determinó que el efecto metal/metal no es de considerar en la absorbancia de los elementos metálicos estudiados.
- Se determinaron las repetibilidades para los elementos ensaya-

dos, excepto para el estaño, las repetibilidades determinadas están dentro de los límites de precisión recomendados por la literatura.

## BIBLIOGRAFIA

1. Norma IP 308/82 "Bario, calcio, magnesio y zinc en aceites lubricantes no usados por espectroscopía de absorción atómica" (en inglés). Instituto del Petróleo, Reino Unido.
2. Norma BAM 359/73 "La determinación de metales aditivados en aceites motores y concentrados de aditivos por espectroscopía de absorción atómica" (en inglés). Metodos analíticos de la compañía Burmah-Castrol, Reino Unido y Holanda.
3. RUMIANTSEV, A.; O. RAMIREZ-ESTEVA: "Estudio de laboratorio de la pre-refinación de aceites usados". Laboratorios de Lubricantes. Empresa Productora de Derivados del Petró-

leo de Santiago de Cuba, Octubre de 1985.

4. MENESES, J.; G. RONDON; O. RAMIREZ-ESTEVA: "Informe de la visita de la Delegación Cubana a la R.D.A. según plan de colaboración entre Cuba y la R.D.A. Tarea 83-030-82". Noviembre de 1982. Empresa Productora de Derivados del Petróleo de Santiago de Cuba.
5. PRICE, W.J.: Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption. Heyden and Son, Ltd., pp. 137, 164 y 237, 1979.
6. WHITESIDE, P.J.: Introducción a la espectroscopía de absorción atómica (en inglés). Publicado por Pye Unicam Ltd. Primera Edición. Cambridge Reino Unido, p. 38, 1979.
7. RAOLA, O.: Introducción a la espectrometría de absorción atómica. Publicado por la empresa "Comandante René Ramos Latour". Nícaro, Holguín, pp. 70-72, 1979.
8. MONTFORD, B.; S.C. CRIBBS: Anal. Chim. Acta 53(1), pp. 101-103, 1971.
9. Métodos por absorción atómica de la Pye Unicam Ltd. "Determinación de elementos metálicos en combustibles y aceites lubricantes" AA /5/ Julio 1976 / 1459 (en inglés). Cambridge, Reino Unido.
10. Manual de uso del espectrofotómetro de absorción atómica. Pye Unicam Ltd. SP 2900. Publicado por Pye Unicam Ltd. Cambridge, 10/76, Reino Unido.
11. WHITESIDE, P.; B.A. MILLER: Libro de datos de absorción atómica. Publicado por la Pye Unicam Ltd. Catorceava Edición. Cambridge, Reino Unido, 1981.
12. Norma NC 33-16:84 "Petróleo y sus derivados. Métodos para la determinación del contenido de cenizas". Comité Estatal de Normalización, República de Cuba.
13. Norma NC 20-03:73 "Productos químicos. Clasificación por calidades y definiciones". Comité Estatal de Normalización, República de Cuba.
14. Norma NC 21-01:73 "Agua para análisis". Comité Estatal de Normalización, República de Cuba.
15. Curso de espectrofotometría de absorción atómica. Philips Ibérica, S.A.E., pp. 49-54, Madrid, 1976.
16. GUERASIMOV Ya.; et al.: Curso de Química Física. Editorial Mir, Moscú, Tomo II, pp. 491-495, 1980.
17. Norma NC 20-08:75 "Evaluación estadística de los métodos de ensayo o de análisis químico". CEN, CUBA.a-

# DETERMINACION ESPECTROGRAFICA SIMULTANEA DE COBRE Y VANADIO EN LATERITAS

Angel Fernández Heredia, Manuel Díaz Pérez, María Calvo Díaz,  
José Antonio Fernández González

Empresa de Geología Santiago de Cuba, Universidad de Oriente

## RESUMEN

### DETERMINACION ESPECTROGRAFICA SIMULTANEA DE COBRE Y VANADIO EN LATERITAS

A. Fernández H., M. Díaz P., M. Calvo D., J.A. Fernández G.

Se establece un método para la determinación espectrográfica simultánea de cobre y vanadio en lateritas y serpentinas sobre la base de un gráfico único de graduación para ambos minerales. El procedimiento incluye la aplicación de paladio como elemento de referencia y una mezcla de  $\text{BaCO}_3$ -grafito 1:1 como buffer espectroscópico con el cual se diluye la muestra en proporción 1:4.

La ausencia de errores sistemáticos se comprueba mediante la comparación de los resultados obtenidos con métodos espectrofotométricos, lográndose coeficientes de variación de 12 y 16 % para el vanadio y el cobre respectivamente, valores aceptables de acuerdo con los requisitos establecidos para el análisis espectral en muestras geológicas.

## ABSTRACT

### Simultaneous Spectrographic Determination of Copper and Vanadium in Lateritic Ores

A. Fernández H., M. Díaz P., M. Calvo D., J.A. Fernández G.

A method for simultaneous spectrographic determination of copper and vanadium in both laterites and serpentinites ores using a unique calibration curve, was established.

Paladium as reference element and  $\text{BaCO}_3$ -graphite 1:1 as spectroscopic buffer were employed. Samples were diluted in buffer 1:4. There was no systematic error for this procedure when it is compared with spectrophotometric methods. Maximal variation coefficients : 12 % for vanadium and 16 % for copper were found. These values are according to spectrographic analysis quality in geological materials.

## INTRODUCCION

El cobre y el vanadio presentan diferencias apreciables en sus propiedades termoquímicas, especialmente a altas temperaturas; mientras que los compuestos de co-

Presentado 29-4-86

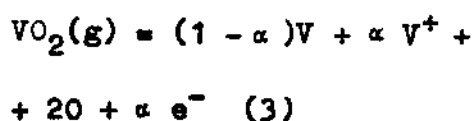
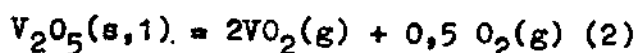
© Universidad de Oriente

Revista Cubana de Química, Vol. II No. 3, 1986

bre se descomponen pasando a metal en fase condensada ( $\text{CuI}_2$ ,  $\text{CuBr}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{CuS}$ ), lo que ha sido demostrado por la semejanza de las temperaturas de aparición de las señales de absorción independiente del compuesto de partida /1/, para el vanadio la forma estable

por debajo de 2 000 K es el  $V_2O_5(s)$ . Además en el trabajo /2/ se determinó el orden de aparición de los máximos de las curvas de evaporación de varios elementos y se observó que el vanadio se evapora antes que el magnesio y el aluminio, que es indicio de que la temperatura de evaporación del vanadio no es alta. Aunque las temperaturas de atomización del cobre y vanadio difieren significativamente, según se ha determinado en los hornos de grafito, en el caso del arco eléctrico lo importante es que se cumplan las condiciones de homología en lo relativo a la evaporación. Si se producen especies moleculares durante este proceso, la temperatura alta del plasma, en comparación con la que alcanzan los electrodos, garantiza la disociación completa de las especies evaporadas.

De acuerdo con lo expresado anteriormente, los mecanismos de evaporación más probables para el cobre y el vanadio en el arco, en correspondencia con la temperatura que frecuentemente alcanzan los electrodos, son los siguientes:



donde  $\alpha$  es el grado de ionización del vanadio.

Las reacciones (1-2) tienen lugar en los electrodos y la (3) en el plasma. Los procesos representados por las reacciones (2-3) se presentan de forma simplificada, debido a que pueden formarse otros óxidos en fase gaseosa que se disocian térmicamente. Sobre la base de las constantes de equilibrio de las reacciones (1-2) no es difícil demostrar que las presiones parciales de los átomos de cobre y  $VO_2$  no son muy diferentes, cuando la reacción (2) procede en un régimen equimolecular /3/.

Para incrementar la velocidad de introducción del vanadio en el plasma se ha seguido la vía de formar haluros volátiles de este metal, así se conoce que para la determinación espectrográfica de vanadio se utilizó teflón /4/, NaCl y AgCl /5/, entre otros compuestos. También con este mismo propósito se ha utilizado una adición de cloro al gas portador, cuando se aplica para la determinación de vanadio plasma inducido acoplado, previa evaporación electrotérmica de la muestra /6/.

Por otro lado, el paladio ha sido utilizado como elemento de referencia en la determinación espectrográfica de cobre /7/ y de vanadio /8/. En este último trabajo se aplicó la línea de paladio 302,8 nm; sin embargo la línea



325,1 nm es más adecuada para la determinación simultánea de cobre y vanadio.

Otro aspecto de suma importancia en la determinación de vanadio es la apreciable ionización que puede presentarse. Una evaluación aproximada del efecto se obtiene al considerar la presión parcial de los elementos en el plasma del arco. Para ello se ha utilizado la concentración correspondiente al límite de detección reportado para el vanadio /5/ y se ha considerado que el plasma ocupa un volumen cilíndrico de 3 mm de diámetro de la circunferencia base y 3 mm de altura. Asumiendo que se cumple la ley de los gases ideales, se obtiene una presión parcial para los átomos de vanadio de  $10^2$  Pa. Para el cálculo de la presión electrónica se aplica la fórmula:

$$p(e^-) = \frac{K}{2} + \left( \frac{K^2}{4} + p(V) \cdot K \right)^{0,5} \quad (4)$$

donde K es la constante de equilibrio para la primera etapa de ionización y p(V) la presión parcial total de Vanadio ( $p(V) + p(V^+)$ ), que corresponde según los cálculos realizados a  $10^2$  Pa. Los valores de K fueron tomados de /9/ para el vanadio y calculados para el cobre, de los datos termodinámicos de /10/, para ambos elementos a la temperatura de 6 000 K, que según los resultados de /11/ es la temperatura media

que alcanza el plasma en presencia de algunos buffers.

Para el cálculo del grado de ionización se emplea la fórmula

$$\alpha = 1 / (1 + p(V)/p(e^-)) \quad (5)$$

y se obtiene finalmente para el vanadio un 82,5 % de ionización, al mismo tiempo que para el cobre bajo las mismas condiciones adquiere un valor insignificante.

El propósito fundamental del presente trabajo consiste en elaborar un método para la determinación simultánea de cobre y vanadio en lateritas y serpentinas por medio de un gráfico único de calibración para cada elemento en ambas muestras, empleando como buffer espectroscópico  $BaCO_3$  + grafito y como estándar interno cloruro de paladio.

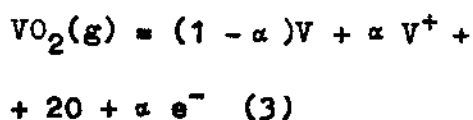
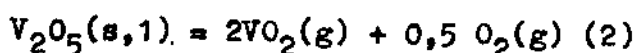
#### MATERIALES Y METODOS

Los patrones se prepararon en dos bases sintéticas de lateritas y serpentinas con el objetivo de crear condiciones semejantes a las muestras en cuanto a su composición. Con este fin se utilizaron reactivos espectralmente puros, que fueron pulverizados, tamizados y homogeneizados hasta alcanzar una granulometría menor que 0,075 mm. La composición de las bases se muestra en la tabla 1.

El buffer se preparó de forma similar a /11/, solamente se variaron ligeramente las proporciones, en detalle se mezclaron cantidades de  $BaCO_3$  y grafito equi-

por debajo de 2 000 K es el  $V_2O_5(s)$ . Además en el trabajo /2/ se determinó el orden de aparición de los máximos de las curvas de evaporación de varios elementos y se observó que el vanadio se evapora antes que el magnesio y el aluminio, que es indicio de que la temperatura de evaporación del vanadio no es alta. Aunque las temperaturas de atomización del cobre y vanadio difieren significativamente, según se ha determinado en los hornos de grafito, en el caso del arco eléctrico lo importante es que se cumplan las condiciones de homología en lo relativo a la evaporación. Si se producen especies moleculares durante este proceso, la temperatura alta del plasma, en comparación con la que alcanzan los electrodos, garantiza la disociación completa de las especies evaporadas.

De acuerdo con lo expresado anteriormente, los mecanismos de evaporación más probables para el cobre y el vanadio en el arco, en correspondencia con la temperatura que frecuentemente alcanzan los electrodos, son los siguientes:



donde  $\alpha$  es el grado de ionización del vanadio.

Las reacciones (1-2) tienen lugar en los electrodos y la (3) en el plasma. Los procesos representados por las reacciones (2-3) se presentan de forma simplificada, debido a que pueden formarse otros óxidos en fase gaseosa que se disocian térmicamente. Sobre la base de las constantes de equilibrio de las reacciones (1-2) no es difícil demostrar que las presiones parciales de los átomos de cobre y  $VO_2$  no son muy diferentes, cuando la reacción (2) procede en un régimen equimolecular /3/.

Para incrementar la velocidad de introducción del vanadio en el plasma se ha seguido la vía de formar haluros volátiles de este metal, así se conoce que para la determinación espectrográfica de vanadio se utilizó teflón /4/, NaCl y AgCl /5/, entre otros compuestos. También con este mismo propósito se ha utilizado una adición de cloro al gas portador, cuando se aplica para la determinación de vanadio plasma inducido acoplado, previa evaporación electrotérmica de la muestra /6/.

Por otro lado, el paladio ha sido utilizado como elemento de referencia en la determinación espectrográfica de cobre /7/ y de vanadio /8/. En este último trabajo se aplicó la línea de paladio 302,8 nm; sin embargo la línea

325,1 nm es más adecuada para la determinación simultánea de cobre y vanadio.

Otro aspecto de suma importancia en la determinación de vanadio es la apreciable ionización que puede presentarse. Una evaluación aproximada del efecto se obtiene al considerar la presión parcial de los elementos en el plasma del arco. Para ello se ha utilizado la concentración correspondiente al límite de detección reportado para el vanadio /5/ y se ha considerado que el plasma ocupa un volumen cilíndrico de 3 mm de diámetro de la circunferencia base y 3 mm de altura. Asumiendo que se cumple la ley de los gases ideales, se obtiene una presión parcial para los átomos de vanadio de  $10^2$  Pa. Para el cálculo de la presión electrónica se aplica la fórmula:

$$p(e^-) = \frac{\sum -K/2}{1 + (K^2/4 + p(V) \cdot K)^{0,5}} \quad (4)$$

donde K es la constante de equilibrio para la primera etapa de ionización y p(V) la presión parcial total de Vanadio ( $p(V) + p(V^+)$ ), que corresponde según los cálculos realizados a  $10^2$  Pa. Los valores de K fueron tomados de /9/ para el vanadio y calculados para el cobre, de los datos termodinámicos de /10/, para ambos elementos a la temperatura de 6 000 K, que según los resultados de /11/ es la temperatura media

que alcanza el plasma en presencia de algunos buffers.

Para el cálculo del grado de ionización se emplea la fórmula

$$\alpha = 1 / (1 + p(V)/p(e^-)) \quad (5)$$

y se obtiene finalmente para el vanadio un 82,5 % de ionización, al mismo tiempo que para el cobre bajo las mismas condiciones adquiere un valor insignificante.

El propósito fundamental del presente trabajo consiste en elaborar un método para la determinación simultánea de cobre y vanadio en lateritas y serpentinas por medio de un gráfico único de calibración para cada elemento en ambas muestras, empleando como buffer espectroscópico  $BaCO_3$  + grafito y como estándar interno cloruro de paladio.

#### MATERIALES Y METODOS

Los patrones se prepararon en dos bases sintéticas de lateritas y serpentinas con el objetivo de crear condiciones semejantes a las muestras en cuanto a su composición. Con este fin se utilizaron reactivos espectralmente puros, que fueron pulverizados, tamizados y homogeneizados hasta alcanzar una granulometría menor que 0,075 mm. La composición de las bases se muestra en la tabla 1.

El buffer se preparó de forma similar a /11/, solamente se variaron ligeramente las proporciones, en detalle se mezclaron cantidades de  $BaCO_3$  y grafito equi-

valentes a 49,8 % de cada uno de ellos y se completó con un 0,4 % de  $\text{PdCl}_2$ .

Para la construcción de los gráficos de graduación se prepararon patrones de ambas bases, a partir de los óxidos de cobre y vanadio espectralmente puros en el intervalo de  $6 \cdot 10^{-3}$  -  $1 \cdot 10^{-1}$  % de  $\text{V}_2\text{O}_5$  y Cu. En calidad de objeto de análisis se seleccionaron cinco muestras compósito de lateritas que presentaban grandes variaciones en sus fases mayoritarias y al igual que los patrones se mezclaron y homogeneizaron con el buffer en relación 1:4.

La dispersión de los espectrogramas fue obtenida con la ayuda de un espectrógrafo DFS-8-2, equipado con una red de difracción plana de 1 200 cortes/mm y un sistema de iluminación de 3 lentes. En cada palanca se registraron los espectrogramas de los dos grupos de patrones y las muestras. Las mediciones de los ennegrecimientos se hicieron con un microfotómetro MD-100; no fue necesario efectuar la corrección de fondo. Las líneas analíticas utilizadas para el cobre fue de 327,4 nm, V 318,5 nm y Pd 325,1 nm. Las demás condiciones experimentales se presentan en la tabla 2.

En las figuras 1 y 2 se muestran las curvas de evaporación de Cu, V y Pd en cada base, las cuales presentan un comportamiento similar en la evaporación de los tres elementos.

Vol. II No. 3, 1986

## RESULTADOS Y DISCUSION

Los gráficos de graduación se confeccionaron en ambas bases utilizando la transformación 1 / 12/ (figuras 3 y 4), donde cada punto experimental fue tomado como promedio de 6 resultados independientes obtenidos en placas diferentes previo establecimiento de la homogeneidad de las varianzas para cada concentración. Las pendientes y los interceptos de los gráficos de graduación se calcularon por el método de los mínimos cuadrados, obteniéndose para cada elemento la coincidencia de estos gráficos. De esta forma, la pendiente para el par V/Pd fue de 0,96 y el intercepto de 0,09, mientras que en el caso Cu/Pd la pendiente alcanzó el valor de 0,92 y el intercepto 0,13. La superposición obtenida para los gráficos de graduación en la determinación de cobre y vanadio en las bases experimentadas, permite utilizar una curva de graduación única para cualquier tipo de lateritas, conclusión que se fundamenta en la apreciable diferencia en la composición de las dos bases estudiadas. Esto es consecuencia de las buenas características de la mezcla buffer utilizada en la eliminación del efecto matriz.

La precisión y la exactitud del método se establecieron con las cinco muestras de laterita compósito. Para ello se efectuaron 6 determinaciones de ambos elementos en cada muestra y se calcularon

los valores promedios ( $\bar{X}$ ) y los intervalos de variación para un nivel de significación de 5 %. Estos resultados se muestran en la tabla 3, de los cuales se estableció que los coeficientes de variación fueron de 12 y 16 % para vanadio y cobre, respectivamente, cifras que se encuentran dentro de los límites permisibles de la norma nacional de control de calidad de los análisis básico-cuantitativos para el área de geología /13/ y del propio análisis espectral de emisión. Para verificar la exactitud del procedimiento se compararon los resultados obtenidos con aquellos, determinados espectrofotométricamente para va-

nadio /14/ y cobre /15/, los cuales se presentan en la tabla 4.

Los valores promedios se contrastaron con el estadígrafo  $t$  para un 95 % de confiabilidad. Como puede apreciarse en la tabla 4, todas las determinaciones realizadas están ausentes de errores sistemáticos y los porcentajes obtenidos por el método espectrográfico y los espectrofotométricos son estadísticamente iguales, lo que se obtiene de que ningún valor de  $t_{0,95,10}$  supera la cifra teórica. Los resultados obtenidos demuestran que el método desarrollado cumple con los requisitos geológicos de exactitud y precisión.

TABLA 1

COMPOSICION DE LAS BASES SINTETICAS PARA LA PREPARACION DE LOS PATRONES

Compuesto	Serpentina	Laterita
$Fe_2O_3$	10	65
$SiO_2$	40	5
$MgO$	30	5
$Al_2O_3$	5	10
Grafito *	15	15

\* La adición de polvo de grafito se realiza con el objetivo de representar la materia orgánica y el agua que contienen las muestras naturales.

TABLA 2

CONDICIONES EXPERIMENTALES PARA EL ANALISIS ESPECTROGRAFICO DE VANADIO Y COBRE EN  
LATERITAS

Dimensiones de los electrodos	diámetro	3 mm
	profundidad	4 mm
	grosor de la pared	1 mm
Distancia interelectrónica		3 mm
Intensidad de corriente		10 A
Ancho de rendija		20 m
Tiempo de exposición		60 s
Emulsión		8 ASA
Soluciones fotográficas		Kodak D-19 y F-5

TABLA 3

## RESULTADOS DE LA APLICACION DEL METODO ESPECTROGRAFICO EN MUESTRAS NATURALES

Muestra compósito	$V_2O_3$			Cu		
	X(%)	IC	V	X(%)	IC	V
1	0,053	0,005	9	0,020	0,003	16
2	0,061	0,007	12	0,011	0,002	20
3	0,037	0,006	16	0,010	0,002	17
4	0,047	0,005	10	0,025	0,003	12
5	0,055	0,007	12	0,006	0,001	15

V - coeficiente de variación relativo (%)

TABLA 4

RESULTADOS OBTENIDOS Y VERIFICACION DE LA EXACTITUD DEL METODO

Muestra compósito	$\bar{x} V_2O_5$			$\bar{x} Cu$		
	$X_{esp.}$	$X_{fct.}$	$t_{0,95;10}$	$X_{esp.}$	$X_{fct.}$	$t_{0,95;10}$
1	0,053	0,056	1,47	0,020	0,015	2,10
2	0,061	0,058	0,85	0,011	0,011	1,04
3	0,037	0,040	0,73	0,010	0,014	0,96
4	0,047	0,049	1,28	0,025	0,023	0,50
5	0,055	0,057	2,00	0,006	0,011	1,37

Valor teórico  $t_{0,95;10} = 2,23$

esp - método espectrográfico

fot - método espectrofotométrico

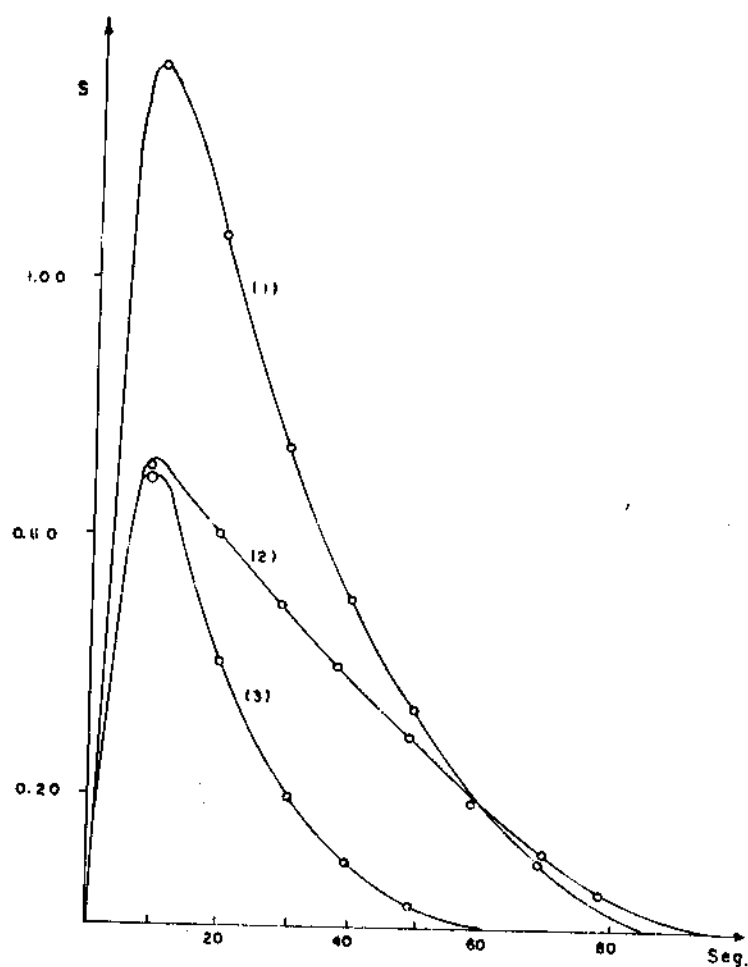


Fig. 1 Curvas de evaporación en la base de serpentina: (1) vanadio, (2) paladio, (3) cobre.

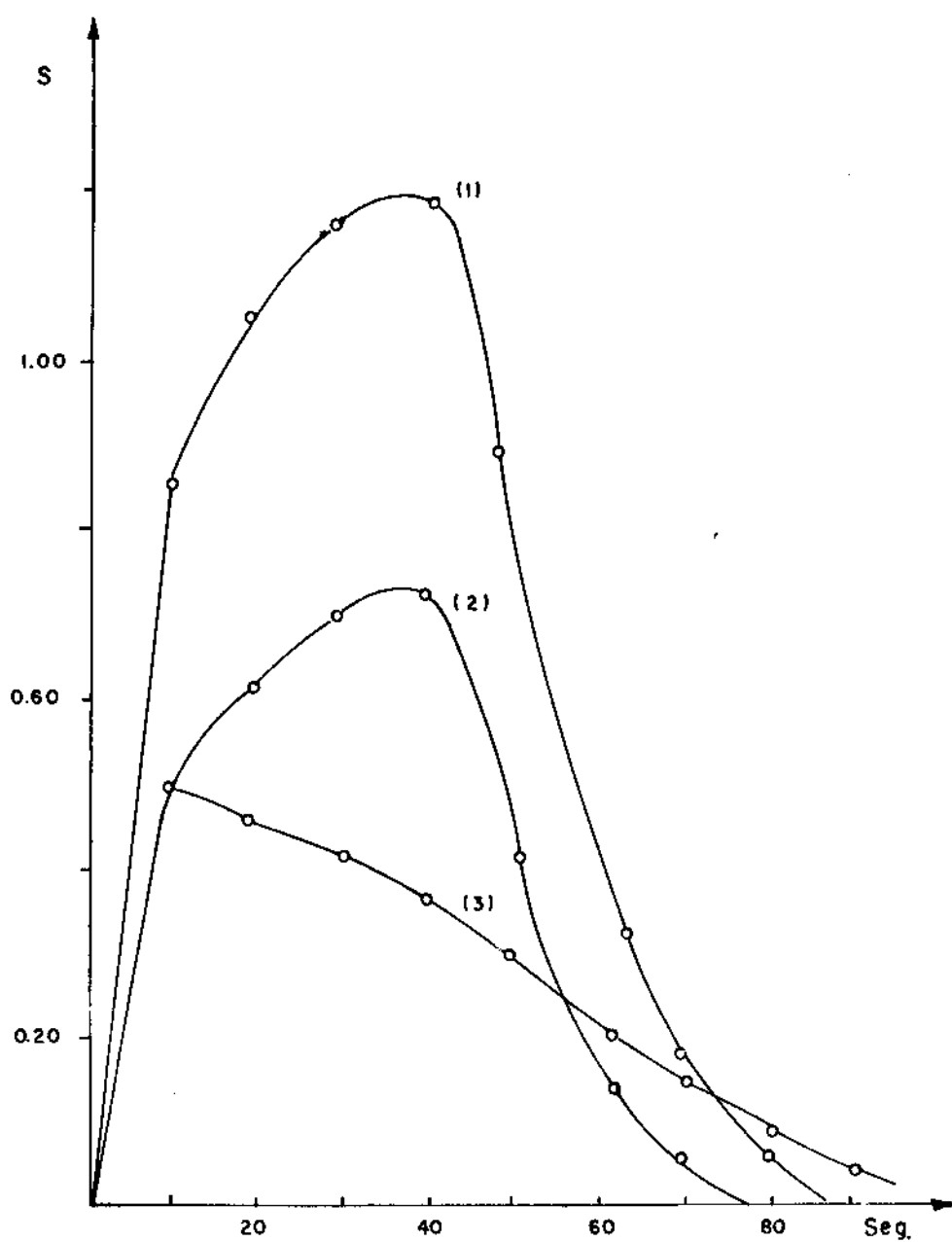


Fig. 2 Curvas de evaporación en la base de laterita: (1) vanadio, (2) paladio, (3) cobre.



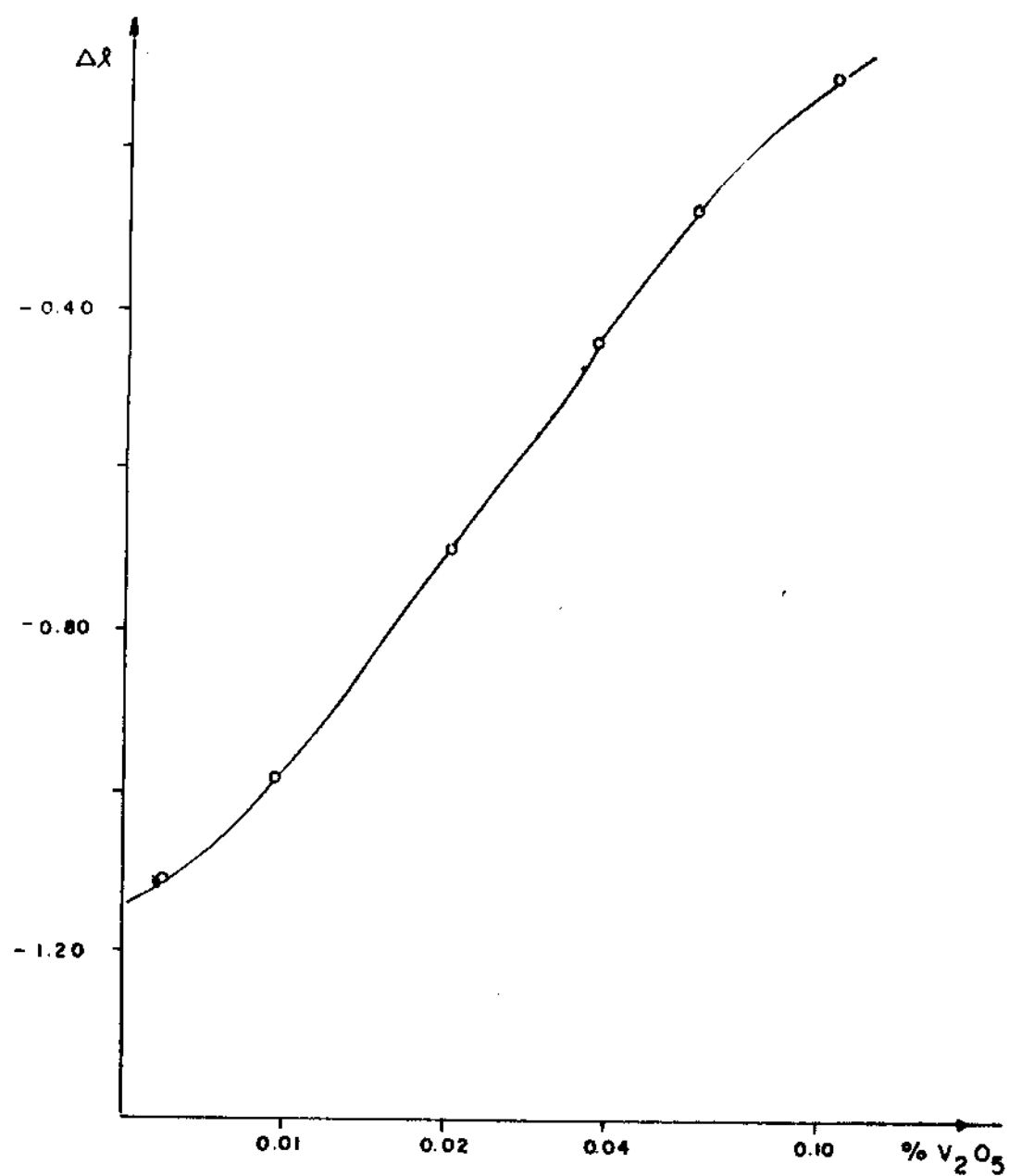


Fig. 3 Gráfico de graduación único para la determinación de vanadio.

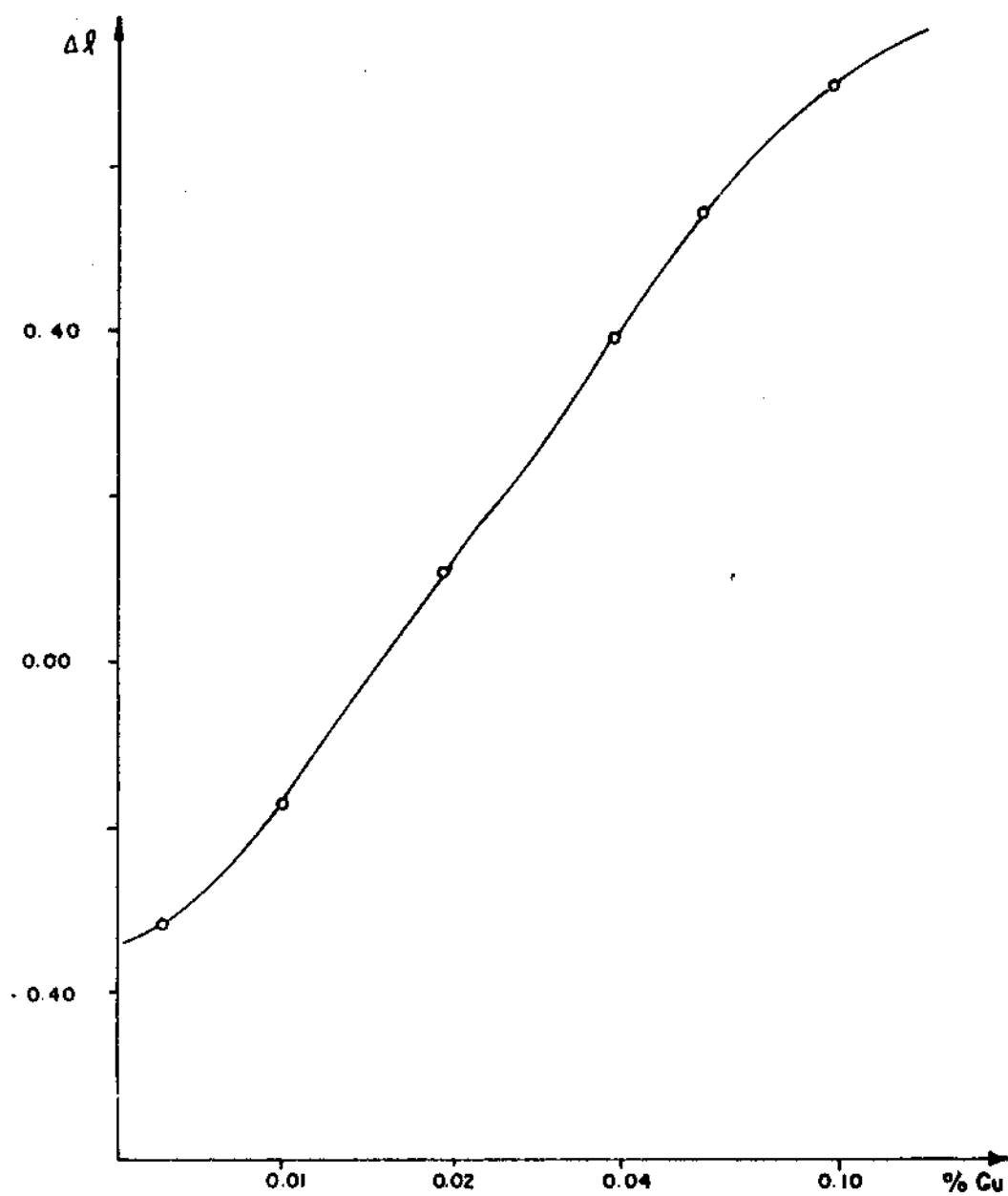


Fig. 4 Gráfico de graducción único para la determinación de cobre.

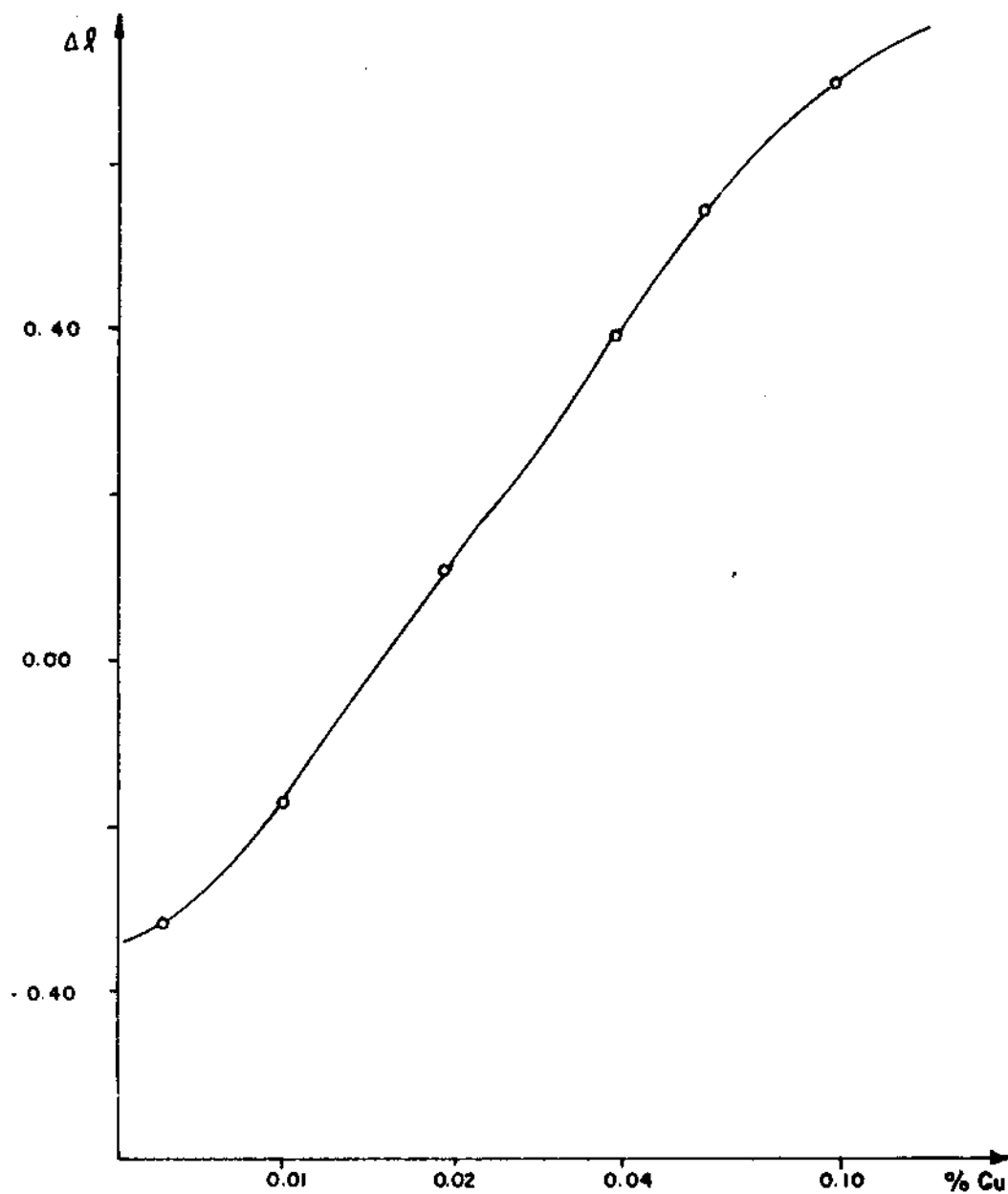


Fig. 4 Gráfico de graduación único para la determinación de cobre.

## CONCLUSIONES

Se ha elaborado un método espectrográfico para la determinación simultánea de cobre y vanadio en serpentinas y lateritas con el empleo de cloruro de paladio como estandar interno y  $\text{BaCO}_3$  + grafito con buffer espectroscópico, sobre la base de un gráfico único de graduación, que permite simplificar el procedimiento para preparar los patrones. La exactitud y la precisión del método son adecuadas para el tipo de muestras analizadas.

## BIBLIOGRAFIA

1. STURGEON, R.E.; C.L. CHAKRABARTI; C.H. LANGFORD: Anal. Chem., v. 48, No. 12, pp. 1792-1807, 1976.
2. RUSANOV, A.K.; N.T. BATOVA: Zh. Anal. Khim., t. 20, No. 6, pp. 649-54, 1965.
3. L'VOV, B.V.; J.A. FERNANDEZ: Zh. Anal. Khim., t. 39, No. 2, pp. 221-31, 1984.
4. DELYSKA, A.; CH. PRAVCEVA; I. DONCHEN: Acta Chim. Hung., v. 116, No. 3, pp. 235-43, 1984.
5. KRASILSCHIK, V.Z.; E.U. VOROPAEV: Zh. Anal. Khim., t. 40, No. 1, pp. 57-61, 1985.
6. NG KIN, C.; J.A. CARUSO: Analyst, v. 108, No. 1285, pp. 476-80, 1983.
7. KUZNETZOVA, A.I.; T.E. MORGULIS: Zh. Anal. Khim., t. 38, No. 9, pp. 1557-62, 1983.
8. LAMAZARES, I.R.; P.F. BERTY; A.J. GONZALEZ: La minería en Cuba, v. 3, pp. 67-74, 1979.
9. GURVICH, L.V.; G.A. BERGMAN, et al.: Propiedades termodinámicas de las sustancias individuales. Manual, t. 4, Moscú, 1982.
10. KIREEV, V.A.: Métodos de cálculos prácticos en la termodinámica de las reacciones químicas. Química, Moscú, 1975.
11. LAMAZARES, I.R.; P.F. BERTY; J.A. GONZALEZ: La minería en Cuba, v. 4, pp. 42-47, 1979.
12. TOROK, T.; K. ZIMMER: Quantitative Evaluation of Spectrograms by Means of 1 Transformation. Akademiai Kiado, Budapest, 1972.
13. NEIB 269:79. Control interno de la reproducibilidad de los resultados de los análisis básicos cuantitativos de materia prima mineral para el área de geología.
14. NSIB 01-16-01:1975. Determinación espectrofotométrica de vanadio. Método del wolframato de sodio.
15. NSIB 01-07-04:1975. Determinación espectrofotométrica de cobre. Método de la neocuproína.

# CRYSTAL STRUCTURE OF 2 - [(4 - METHYLPHENYL) AMINO] - 1, 2 - DIPHENYL - ETHANONE

Oscar Au, Victor Tofeenko

University of Oriente, Faculty of Chemistry, Santiago de Cuba. State University, Moscow

## RESUMEN

ESTRUCTURA CRISTALINA DE 2- [(4-METILFENIL)AMINO] -1,2-DIFENIL-ETANONA

O. Au, V. Tofeenko

La estructura cristalina del compuesto del título ha sido determinada por métodos directos y refinada con  $R = 0,040$  y  $R_w = 0,039$  para 1 176 reflexiones observadas. El cristal es triclinico, grupo espacial  $P\bar{1}$  con  $a = 13,205(5)$ ,  $b = 11,587(1)$ ,  $c = 5,897(5)$  Å,  $\alpha = 97,79(5)^\circ$ ,  $\beta = 99,26(5)^\circ$ ,  $\gamma = 114,02(1)^\circ$  y  $Z = 2$ . La estructura presenta enlace de hidrogeno intramolecular con distancias  $N \cdots O$  2,615(4) Å,  $H \cdots O$  2,18(3) Å y ángulo  $N-H(N) \cdots O$   $143, (3)^\circ$ .

## ABSTRACT

CRYSTAL STRUCTURE OF 2- [(4-METHYLPHENYL)AMINO] -1,2-DIPHENYL-ETHANONE

O. Au, V. Tofeenko

The crystal structure of title compound has been determined by direct methods and refined to  $R = 0,040$  and  $R_w = 0,039$  with a total of 1 176 observed reflections. The crystal is triclinic, space group  $P\bar{1}$  with  $a = 13,205(5)$ ,  $b = 11,587(1)$ ,  $c = 5,897(5)$  Å,  $\alpha = 97,79(5)^\circ$ ,  $\beta = 99,26(5)^\circ$ ,  $\gamma = 114,02(1)^\circ$  and  $Z = 2$ . The structure presents intramolecular hydrogen bond with  $N \cdots O$  distance 2,615(4) Å,  $H \cdots O$  distance 2,18(3) Å and angle  $N-H(N) \cdots O$   $143, (3)^\circ$ .

## INTRODUCTION

Many diarilaminoethanones have been found to present bioactive properties or may be used as intermediates in the synthesis of bioactive compounds. One of these diarilaminoethanones that presents bioactivity is  $PhCOCHPhNHC_6H_4Me-p$ , (I).

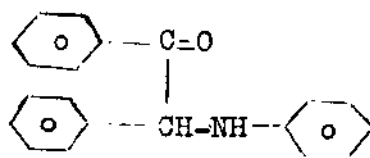
In general, diarilaminoethanones have been synthesized by condensation of primary amines with benzoin /1/. Recently (I) has been obtained by catalytic hydrogenation of the benzil monoimine /2/  $PhCOC(Ph) = NC_6H_4Me-p$ , (II), or by reaction of the imino ether  $PhCH_2O(Ph) = NH_6H_4Me-p$  via an imino-Wittig rearrangement /3/. Compound (I) has also been obtained as a by-product in the reaction of (II) with  $CH_3COCo(CO)_4$  /4/.

Presentado 29-4-86

© Universidad de Oriente

Revista Cubana de Química, Vol. II No. 3, 1986

Compound (I) may present conformational isomery but the specific isomer that exists in the solid state has not as yet been determined. The unsolved configuration of (I) led the authors to investigate the crystal structure of the title compound with formula:



## EXPERIMENTAL

### 2- [(4-methylphenyl) amino] -1,2-diphenyl-ethanone, I

This compound was prepared in 79,9 % yield by reaction of benzoin and p-toluidine following a modification /5/ of the reported procedure /1/, obtaining yellow needless recrystallized from ethanol m.p. 149 - 151°; ir(KBr) : 3400(νNH), 1678(νCO) cm<sup>-1</sup>; uv (ciclohexane): 245 nm. Anal. calcd. for C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>NO: C 83,69; H 6,35; N 4,65; O 5,31. Found: C 83,21; H 6,54; N 4,30; O 5,94.

### X-ray crystallographic analysis

A yellow crystal of (I) having approximate dimensions of 0,2x0,3x0,5 was analyzed. Preliminary examination and data collection were performed with MoK radiation on a CAD4 kappa axis diffractometer equipped with graphite crystal, incident beam monochromator.

Cell constants and orientation matrix for data collection were obtained from least-squares refinement, using the setting angles of 23 reflections measured by diagonal slit method of centering.

There were no systematic absences; the space group determined from structure analysis was P $\bar{1}$ .

Data were collected at temperature of 20 ± 1° using the omega scan technique. A total of 2034 reflections were collected, of which 1936 were unique. As a check on crystal and electronic stability, several reflections were measured every 1,5 hours. The intensities of these standards remained constant within experimental errors throughout data collection. Lorentz and polarization corrections were applied to the data. Intensities of equivalent reflections were averaged. No absorption correction was made.

A summary of the crystal data is given in table 1.

TABLE 1  
CRYSTALLOGRAPHIC DATA

Molecular formula:	C <sub>21</sub> H <sub>19</sub> NO
Formula weight:	301,39
F(000)=	320
Radiation:	Mo( $\lambda=0,71073$ Å)
Space group:	P $\bar{1}$
Calculated density:	1,262 g/cm <sup>3</sup>
Cell dimensions:	a=13,205(5) Å
	b=11,587(1) Å
	c= 5,897(5) Å
	$\alpha= 97,79(5)^\circ$
	$\beta= 99,26(5)^\circ$
	$\gamma=114,02(1)^\circ$
	V=792 Å <sup>3</sup>

Molecules/unit cell: 2

The structure was solved by direct methods. Using 295 reflections (minimum E 1,40) and 3204 relationships a total of 16 phase sets were produced. The 23 non-hydrogen atoms were located from an E-map prepared from the phase set with probability statistics: absolute figure of merit=1,13; residual=14,20 and psi zero=0,89. Non-hydrogen atoms were refined anisotropically. Hydrogen atoms were located in succeeding difference Fourier syntheses and their positions and isotropic thermal parameters were refined.

The structure was refined in full-matrix least-squares where the function minimized was  $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$  and weight  $w$  is defined as  $4F_o^2/\sigma^2(F^2)$ .

Scattering factors were taken from Cromer and Waber /6/. Anomalous dispersion effects were included in  $F_c$  /7/; the values of  $\Delta f'$  and  $\Delta f''$  were those of Cromer /8/. Only 1197 reflections having intensities greater than 3 times their standard deviation were used in refinements. The final cycle of refinement included 284 variable parameters and converged (largest parameter shift was 0,06 times is esd) with unweighted and weighted agreement factors of:

$$R = \sum (|F_o| - |F_c|) / \sum |F_o| = 0,040$$

$$R = \text{SQRT} \left( \sum w (|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w F^2 \right) = 0,039$$

The standard deviation of an observation of unit weight was 0,61. The highest peak in the final difference Fourier had a height of  $0,30 \text{ eA}^{-3}$  with an estimated error based on  $\Delta F/9/$  of 0,05.

All calculations were performed on a CM-4 computer using Enraf-Nonius SDP-PLUS.

The details of structure solution and refinement are summarized in table 2.

TABLE 2  
STRUCTURE SOLUTION AND REFINEMENT

Solution:	Direct methods
Hydrogen atoms:	Located and refined isotropically
Minimization function:	$4F_o^2/\sigma^2(F_o^2)$
Anomalous dispersion:	All non-hydrogen atoms
Reflections included:	1176 with $F_o^2 > 3\sigma(F_o^2)$
Parameters refined:	284
Unweighted agreement factor:	0,040
Weighted agreement factor:	0,039
Std of obs. of unit weight:	0,61
Convergence, largest shift:	$0,06 \sigma$
High peak in final diff. map:	$0,30(4) \text{ eA}^{-3}$
Computer hardware:	CM-4
Computer software:	Enraf-Nonius SDP-PLUS

## RESULTS AND DISCUSSION

The crystals of (I) are triclinic with space group P1. Details of the X-ray crystallographic analysis and unit cell are given in the experimental section and tables 1 and 2. Atomic parameters are listed in table 3. Bond distances and angles are shown in tables 4 and 5.



TABLE 3  
ATOMIC CO-ORDINATES, WITH STANDARD DEVIATIONS IN PARENTHESES

	x	y	z
O	0,6520(2)	0,1465(3)	0,6128(5)
N	0,5948(2)	0,1267(3)	0,8712(5)
C(1)	0,6962(3)	0,2021(3)	0,8219(6)
C(2)	0,8218(3)	0,2599(3)	0,9050(6)
C(3)	0,8770(3)	0,3211(4)	1,1402(7)
C(4)	0,9951(4)	0,3733(4)	1,2073(8)
C(5)	1,0588(3)	0,3635(4)	1,0536(8)
C(6)	1,0035(3)	0,3009(4)	0,8193(8)
C(7)	0,8868(3)	0,2499(4)	0,7500(7)
C(8)	0,6215(3)	0,2163(3)	0,9821(6)
C(9)	0,4156(3)	0,1131(3)	0,9746(6)
C(10)	0,4317(3)	0,1689(3)	1,2114(6)
C(11)	0,3402(3)	0,1568(3)	1,3063(6)
C(12)	0,2286(3)	0,0874(3)	1,1765(6)
C(13)	0,2132(3)	0,0277(3)	0,9429(7)
C(14)	0,3037(3)	0,0395(3)	0,8468(6)
C(15)	0,1301(3)	0,0772(4)	1,2809(8)
C(16)	0,6396(3)	0,3566(3)	1,0293(6)
C(17)	0,6069(3)	0,4073(3)	0,8449(6)
C(18)	0,6223(3)	0,5336(3)	0,8806(7)
C(19)	0,6708(3)	0,6131(3)	1,1007(7)
C(20)	0,7041(3)	0,5658(4)	1,2879(7)
C(21)	0,6884(3)	0,4383(3)	1,2535(7)
H(N)	0,494(2)	0,088(3)	0,731(5)
H(3)	0,824(3)	0,323(3)	1,252(7)
H(4)	1,030(3)	0,410(3)	1,354(6)
H(5)	1,153(3)	0,402(3)	1,086(7)
H(6)	1,056(3)	0,290(3)	0,713(7)
H(7)	0,843(3)	0,204(3)	0,575(6)
H(8)	0,644(2)	0,203(3)	1,145(5)
H(10)	0,509(2)	0,219(3)	1,286(5)
H(11)	0,353(3)	0,203(3)	1,476(6)
H(13)	0,139(3)	-0,019(3)	0,861(6)
H(14)	0,293(2)	0,002(3)	0,684(5)
H(17)	0,575(2)	0,356(3)	0,700(6)
H(18)	0,597(3)	0,565(3)	0,753(6)
H(19)	0,678(3)	0,706(3)	1,114(7)
H(20)	0,730(3)	0,623(3)	1,442(6)
H(21)	0,704(3)	0,397(4)	1,387(7)
H(15.1)	0,144(4)	0,108(4)	1,450(9)
H(15.2)	0,064(4)	-0,006(5)	1,211(9)
H(15.3)	0,095(3)	0,130(4)	1,241(7)

TABLE 4  
BOND DISTANCES (Å), WITH STANDARD DEVIATIONS IN PARENTHESES

O-C(1)	1,234(4)	C(10)-H(10)	0,93(3)
N-C(8)	1,438(3)	C(11)-C(12)	1,382(4)
N-C(9)	1,375(5)	C(11)-H(11)	1,01(4)
N-H(N)	0,84(3)	C(12)-C(13)	1,398(5)
C(1)-C(2)	1,478(5)	C(12)-C(15)	1,496(6)
C(1)-C(8)	1,511(6)	C(13)-C(14)	1,368(6)
C(2)-C(3)	1,395(5)	C(13)-H(13)	0,91(3)
C(2)-C(7)	1,376(6)	C(14)-H(14)	0,96(3)
C(3)-C(4)	1,387(5)	C(15)-H(15.1)	0,97(5)
C(3)-H(3)	1,04(4)	C(15)-H(15.2)	0,97(4)
C(4)-C(5)	1,356(7)	C(15)-H(15.3)	0,94(5)
C(4)-H(4)	0,87(3)	C(16)-C(17)	1,393(6)
C(5)-C(6)	1,393(6)	C(16)-C(21)	1,396(4)
C(5)-H(5)	1,11(4)	C(17)-C(18)	1,373(6)
C(6)-C(7)	1,371(5)	C(17)-H(17)	0,90(3)
C(6)-H(6)	1,04(5)	C(18)-C(19)	1,368(5)
C(7)-H(7)	1,04(3)	C(18)-H(18)	0,95(4)
C(8)-C(16)	1,522(5)	C(19)-C(20)	1,384(6)
C(8)-H(8)	1,01(3)	C(19)-H(19)	1,03(4)
C(9)-C(10)	1,400(5)	C(20)-C(21)	1,386(6)
C(9)-C(14)	1,385(4)	C(20)-H(20)	0,97(3)
C(10)-C(11)	1,376(6)	C(21)-H(21)	1,01(5)

TABLE 5  
BOND ANGLES ( $^{\circ}$ ) OF THE NON-HYDROGEN ATOMS, WITH STANDARD  
DEVIATION IN PARENTHESES

C(8)-N-C(9)	123,2(3)	C(10)-C(9)-C(14)	116,7(3)
O-C(1)-C(2)	118,8(4)	C(9)-C(10)-C(11)	121,0(3)
O-C(1)-C(8)	119,3(3)	C(10)-C(11)-C(12)	122,3(3)
C(2)-C(1)-C(8)	121,8(3)	C(11)-C(12)-C(13)	116,2(4)
C(1)-C(2)-C(3)	121,8(4)	C(11)-C(12)-C(15)	121,7(3)
C(1)-C(2)-C(7)	119,8(3)	C(13)-C(12)-C(15)	122,1(3)
C(3)-C(2)-C(7)	118,4(3)	C(12)-C(13)-C(14)	121,8(3)
C(2)-C(3)-C(4)	119,0(4)	C(9)-C(14)-C(13)	121,8(3)
C(3)-C(4)-C(5)	122,3(4)	C(8)-C(16)-C(17)	119,8(3)
C(4)-C(5)-C(6)	118,6(4)	C(8)-C(16)-C(21)	122,3(3)
C(5)-C(6)-C(7)	119,7(5)	C(17)-C(16)-C(21)	117,9(3)
C(2)-C(7)-C(6)	121,9(4)	C(16)-C(17)-C(18)	121,5(3)
N-C(8)-C(1)	108,7(3)	C(17)-C(18)-C(19)	120,2(4)
N-C(8)-C(16)	112,6(3)	C(18)-C(19)-C(20)	119,8(4)
C(1)-C(8)-C(16)	108,4(3)	C(19)-C(20)-C(21)	120,4(3)
N-C(9)-C(10)	122,8(3)	C(16)-C(21)-C(20)	120,3(4)
N-C(9)-C(14)	120,6(3)		

Figure 1 shows the molecule and the numbering scheme adopted.

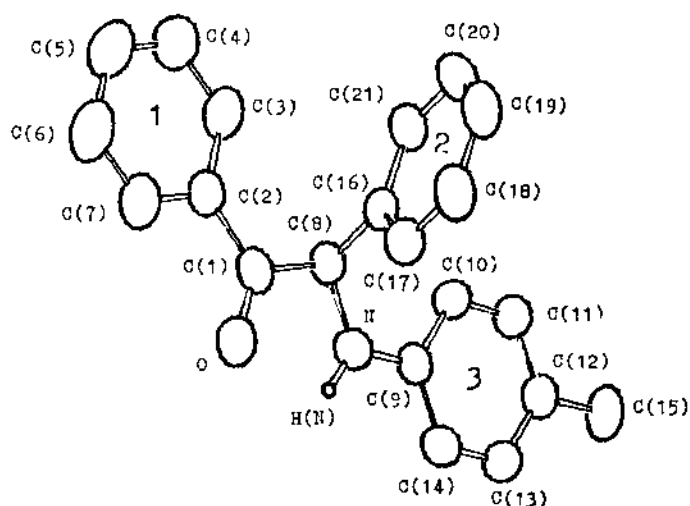


Fig. 1. ORTEP drawing of compound I

The unit cell contains two molecules which are related by the symmetry centre located at 1/2,1/2,1/2 with the longest molecular axis approximated parallel to the x axis.

The aromatic rings are planar. Deviations of atoms from least-squares planes are given in table 6. Phenyl rings 1 and 3 linked to C(1) and N atoms are almost coplanar, with dihedral angle of 5,1°; while phenyl group 2 linked to C(8) atom is almost perpendicular to 1 and 3, with dihedral angles of 84,2° and 86,3°. The carbonyl group is coplanar with phenyl ring 1 as can be seen from deviations of C(1) and O atoms from least-squares planes (table 6) and torsion angle values (table 7). This is due to the strong conjugation of the  $\pi$  electrons of the carbonyl group with the aromatic cloud of phenyl ring 1.

TABLE 6  
DISTANCES (A) FOR ATOMS FROM LEAST-SQUARES PLANES THROUGH:  
(a)PHENYL RING 1, (b)PHENYL RING 2, (c)PHENYL RING 3, (d)N  
AND ITS NEIGHBOURS

Plane(a)	Plane(b)	Plane(c)	Plane(d)
C(2) -0,009	C(16) -0,002	C(9) -0,021	C(8) 0,065
C(3) 0,010	C(17) 0,003	C(10) 0,014	N -0,012
C(4) -0,007	C(18) 0,002	C(11) 0,004	H(N) -0,02
C(5) 0,001	C(19) -0,001	C(12) -0,013	C(9) 0,059
C(6) 0,000	C(20) -0,001	C(13) 0,006	
C(7) 0,003	C(21) 0,003	C(14) 0,012	
C(1) 0,010			
O 0,009			

Dihedral angles between planes:

- (a) and (b) = 84,2°
- (b) and (c) = 86,3°
- (a) and (c) = 5,1°
- (c) and (d) = 6,4°

N atom has planar bonding configuration (tables 6 and 7), similar to the amino nitrogen of 4-methyl-3-nitro-N-methylaniline /10/ and  $\alpha$ - $\beta$ -Bis (N-methylanilino)stilbene /11/. The angles around N atom approximate 120° (table 5). This indicates that the bonding around N can be described as  $sp^2$  hybridization, which can only be energetically favourable, compared to the common pyramidal configuration ( $sp^3$  hybridization) because of the interaction of the N lone pair with the  $\pi$ -electron system of phenyl ring 3.

The carbon-carbon and carbon-hydrogen distances in phenyl rings have mean values of 1,383 and 0,98 Å, a little bit smaller than those reported for aromatic compounds (1,395 and 1,084 Å). Carbon-carbon single bonds (mean value 1,504 Å) are shortened due to the presence of the aromatic rings or carbonyl group. The carbonyl group has the expected carbon-oxygen double bond distance (1,234 Å) whereas nitrogen-hydrogen bond distance has a value of 0,84(3) Å, smaller than that reported for nitrogen-hydrogen single bond. All other distances and angles (tables 4 and 5) are within the range reported for this type of compound.

TABLE 7  
SELECTED TORSION\* ANGLES (°)

O-C(1)-C(2)-C(7)	0,6
O-C(1)-C(2)-C(3)	178,3
C(2)-N-C(9)-C(10)	10,9
C(8)-N-C(9)-C(14)	-170,6
H(N)-N-C(9)-C(14)	3,2
H(N)-N-C(9)-C(10)	-175,4
O-C(1)-C(8)-N	-16,8
O-C(1)-C(8)-C(16)	105,5
C(2)-C(1)-C(8)-N	166,9
C(2)-C(1)-C(8)-C(16)	-70,5
C(2)-C(1)-C(8)-H(8)	43,7

\*Torsion angle of the bonded group A-X-Y-B is the angle in the Newman projection between the planes AX-Y and XYB. It is positive 0° to +180° if clockwise from AX to YB viewed from AX and negative 0° to -180° if counterclockwise.

The values of torsion angles (table 7) around the C(1)-C(8) bond shows that in the solid state compound (I) presents the cis conformation (fig. 2) with a small torsion angle (16,8°) O-C(1)-C(8)-N. The cis rotational isomer is favoured by the electronic repulsion of the aromatic clouds and the nitrogen atom that opposes the repulsion effect of the oxygen atom. The cis isomer is stabilized in the solid state by the presence of an intramolecular hydrogen bond between NH group and the carbonyl group.

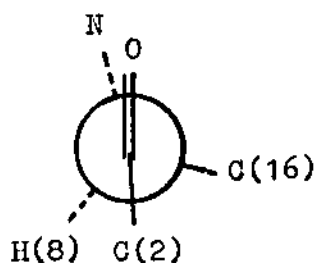


Fig. 2. Newman projection

A natural criterion for hydrogen bonding /12/ between the groups H-X and Y is considered to be that the distance  $H...Y$  should be shorter than the Van der Waals approach  $d_{H...Y} < r_H + r_Y$ . With  $r_O = 1,4 \text{ \AA}$  /13/ and  $r_H = 1,0 \text{ \AA}$  /14/ the distance  $d_{O...H} < 2,4 \text{ \AA}$ . In this case the hydrogen bond presents the following distances and angle:  $H(N)...O = 2,18(3) \text{ \AA}$ ,  $N...O = 2,615(4) \text{ \AA}$ ,  $\angle N-H(N)...O = 143, (3)^\circ$ . No assignment of intermolecular or bifurcated hydrogen bonds with the atoms of the other molecule has been made taking into consideration the former distance criterion given by Hamilton.

The unit cell showing the packing of molecules is illustrated in figure 3.

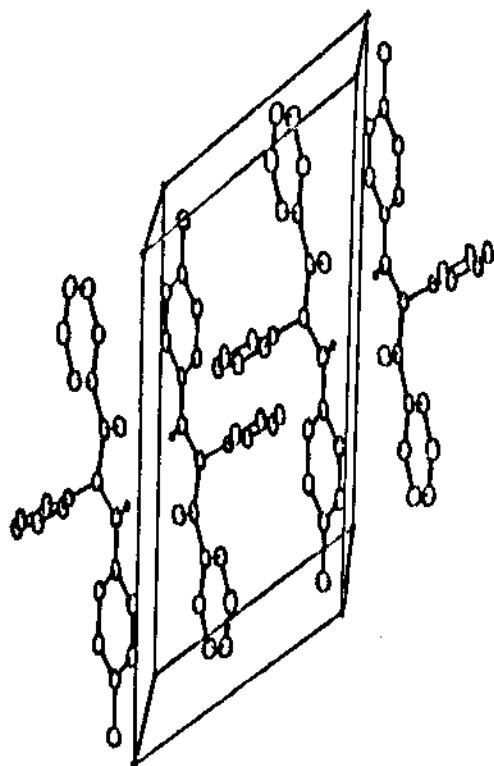


Fig. 3. Unit cell of compound I

#### BIBLIOGRAPHY

1. LUTZ, R.E.; J.W. BAKER: J. Org. Chem. vol. 21, pp. 49-60, 1956.
2. ALCAIDE, B.; C. LOPEZ-MARDOMINGO; R. PEREZ-OSORIO; J. PLUMET: J. Chem. Soc., Perkin Trans., vol. 2, No. 11, pp. 1649-53, 1983.
3. KATRITZKY, A.R.; N.K. PONSHE: Tetrahedron Lett., vol. 22, No. 13, pp. 1215-16, 1981.
4. ALPER, H.; S. AMARATUNGA: Tetrahedron Lett., vol. 22, No. 39, pp. 3811-12, 1981.
5. CALDERON, O.; C. ARMAIGNAC: Memorias de la XI Conferencia de Química, Universidad de Oriente, Santiago de Cuba, 1980.
6. CROMER, D.T.; J.T. WABER: International Tables for X-Ray Crystallography, vol. IV, The Kynoch Press, England, Table 2.2B, 1974.
7. IBERS, J.A.; W. C. HAMILTON: Acta Cryst., vol. 17, pp. 781, 1964.
8. CROMER, D.T.: International Tables for X-Ray Crystallography, vol. IV, The Kynoch Press, England, Table 2.3.1, 1974.
9. CRUICKSHANK, D.W.: Acta Cryst., Vol. 2, pp. 154, 1949.
10. CHARIONI, A.: Acta Cryst. B27, pp. 448-58, 1971.
11. DAIGAARD, G.A.P.; R.G. HAZELL: Acta Cryst. B34, pp. 3099 - 3101, 1978.
12. HAMILTON, W.C.; J.A. IBERS: Hydrogen Bond in Solids, Benjamin, New York, 1968.
13. PAULING, L.: The nature of the Chemical Bond, 3rd. ed., Ithaca. Cornell Univ. Press., 1960.
14. BAUR, W.H.: Acta Cryst. B28, pp. 1456-65, 1972.

# CONCENTRACION Y DETERMINACION DE Cd (II) CON EL DISULFURO DEL BENCIL BISMUTOL COMO COPRECIPITANTE

M. Granda, L. Simonova

Universidad de La Habana, Universidad Estatal de Moscú

## ABSTRACT

PRECONCENTRATION AND DETERMINATION OF Cd(II) WITH THE DISULPHIDE OF BENZYL BISMUTHIOL AS COPRECIPITANT

M. Granda, L. Simonova

In the present paper the preconcentration of traces of Cd(II) by its coprecipitation in form of a quelate with benzyl bismuthiol using as collector the corresponding disulphide obtained in situ by the oxidation of the complexing reagent is studied.

The oxidating agent was selected and the optimum conditions for the precipitation of the collector and the quantitative coprecipitation of the quelate were determined. Different organic solvents were tested for the fast and effective dissolution of the solid and for the ulterior atomic absorption determination of cadmium.

The results that were obtained establish the possibility of preconcentrating and determining Cd(II) by the method that is proposed.

## RESUMEN

CONCENTRACION Y DETERMINACION DE Cd(II) CON EL DISULFURO DEL BENCIL BISMUTOL COMO COPRECIPITANTE

M. Granda, L. Simonova

En el presente trabajo se estudia la concentración de trazas de Cd(II) mediante su coprecipitación en forma de quelato con el bencil bismutol usando como colector el disulfuro correspondiente obtenido in situ, producto de la oxidación del reactivo complejante.

Se seleccionó para esto el oxidante y se determinaron las condiciones óptimas para efectuar la precipitación del colector y la coprecipitación cuantitativa de las trazas de Cd(II). Por último se probaron distintos solventes orgánicos para la disolución rápida y efectiva del sólido y para la posterior determinación del elemento por espectrofotometría de absorción atómica.

Los resultados obtenidos muestran la posibilidad de preconcentrar y determinar el cadmio de manera sensible con el método propuesto.

Presentado 29-4-86

© Universidad de Oriente

Revista Cubana de Química, Vol. II No. 3, 1986

## INTRODUCCION

La mayor dificultad que en la actualidad se presenta para la determinación de trazas metálicas en diversos tipos de muestras, es la necesidad de la preconcentración requerida, debido a los niveles tan bajos en que éstas se encuentran. Para ello se han desarrollado diferentes métodos que incluyen la extracción, el intercambio iónico, la evaporación y coprecipitación entre otros /1/.

Dentro de las técnicas de coprecipitación, los colectores orgánicos han encontrado una mayor aplicación debido a ventajas tales como la efectividad y selectividad en su acción /2, 3/.

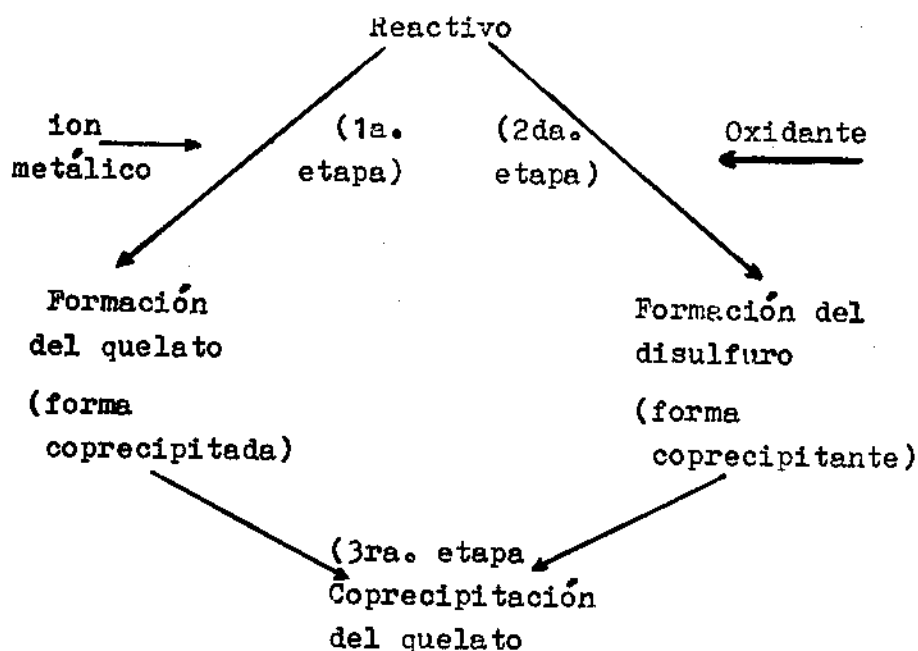
Estos colectores orgánicos se presentan en varias formas /4-7/: pueden ser reactivos que forman compuestos mixtos con los elementos a concentrar, quelatos, e in-

cluso, los llamados coprecipitantes indiferentes que no presentan propiedades comunes con la especie coprecipitada.

Existe una nueva dirección de trabajo en este sentido, la utilización de reactivos orgánicos que contienen átomos de azufre que pueden formar los correspondientes disulfuros poco solubles, que entonces actúan como colectores de la traza metálica que se encuentra formando un compuesto complejo con el reactivo orgánico /8/.

Los disulfuros han sido ampliamente utilizados como extrayentes /9, 10/, sin embargo su uso como coprecipitantes no ha sido explotado aún.

La formación tanto del colector como de la especie coprecipitante se lleva a cabo en tres etapas, según se muestra en el siguiente esquema:





Después de este proceso de concentración se pueden emplear diferentes métodos instrumentales para la determinación final. Dentro de éstos es la espectrofotometría de absorción atómica uno de los más sencillos y accesibles, razón por la cual es el más empleado si el sólido obtenido puede ser llevado a solución con algún solvente apropiado.

El presente trabajo tiene como objetivo fundamental estudiar las posibilidades de emplear el 5-mercapto, 3-bencil, 1,3,4 tiadiazol, tion 2 (bencil bismutol) para la concentración de Cd(II) a través de la formación *in situ* del correspondiente disulfuro que actúa como colector del quelato inicialmente formado entre la traza metálica y el reactivo orgánico.

#### PARTE EXPERIMENTAL RESULTADOS Y DISCUSION

##### Reactivos y equipos

La solución acuosa recientemente preparada del bencil bismutol se obtuvo a partir de la sal

potásica previamente sintetizada según procedimiento analítico establecido /11/.

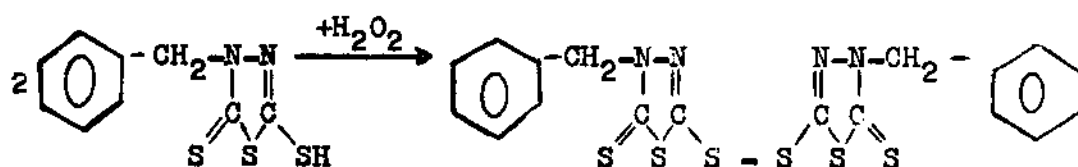
Se preparó una solución acuosa de Cd(II) de concentración aproximada a partir de  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  (marca Merck), la cual fue estandarizada posteriormente con EDTA utilizando negro de eriocromo T como indicador /12/.

Todos los reactivos empleados fueron de grado puro para análisis.

Las determinaciones analíticas fueron realizadas empleando un espectrofotómetro de absorción atómica marca Pye Unicam modelo SP-9 con lámpara de cátodo hueco de cadmio y llama aire-acetileno.

##### Experimentos

El bencil bismutol forma con el Cd(II) un complejo estable de relación molar Me: R = 1:2 y poco soluble en  $\text{H}_2\text{O}$  pero muy soluble en diferentes cetonas, y otros solventes oxigenados /13/. A su vez, en presencia de peróxido de hidrógeno el reactivo se oxida a disulfuro según:



De esta forma se obtiene un precipitado de disulfuro muy poco soluble en agua, que entonces actúa como colector del complejo formado inicialmente entre el ben-

cil bismutol y las trazas de cadmio en solución.

Se realizaron algunas pruebas iniciales para lograr un precipitado cuyas partículas fuesen lo

suficientemente grandes para no atravesar el papel cuantitativo de filtración lenta. Para ello se probó realizar la precipitación con agitación constante y calentando para ayudar a la coagulación del precipitado. La filtración se llevó a cabo en un equipo como el descrito por Virtsava /14/.

A continuación se ensayó la disolución del precipitado en diferentes solventes orgánicos oxigenados, ya que éstos son los más útiles para el trabajo posterior mediante espectrofotometría de absorción atómica. Se comprobó que las cetonas presentan las mejores posibilidades para la disolución y específicamente la ciclohexanona la de mayor efectividad, ya que en un volumen de 5 ml el precipitado se disolvía fácilmente.

Después de estas pruebas se procedió a optimizar todos los factores que podían afectar la formación del colector y la coprecipitación del cadmio, tales como pH, cantidad de reactivo y oxidante, temperatura y tiempo de calentamiento.

Para ello la precipitación se realizó en una celda termostataada en presencia de 10  $\mu\text{g}$  del ion metálico, con 20 mg del reactivo (en solución acuosa) y 1 ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 0,1 % calentando durante 30 min a 40 °C.

Los resultados muestran que la coprecipitación es cuantitativa en una zona de pH entre 3 y 4,7; seleccionándose 3,5 para el trabajo.

En este intervalo de pH se logra la formación del colector, la formación del quelato y la coprecipitación cuantitativa del mismo en el colector.

A continuación se estudió la influencia de la concentración de oxidante; ésta se varió entre  $2,5 \cdot 10^{-4}$  y  $10^{-2}$  % en solución. El intervalo de concentración óptimo se encuentra entre  $3,5 \cdot 10^{-4}$  y  $10^{-3}$  %; concentraciones menores o mayores del oxidante en solución conllevan una coprecipitación no cuantitativa. Se empleó para el trabajo posterior la mayor concentración posible, ya que de esta forma la cantidad de precipitado formado es mayor, se favorece la coagulación y por ende la filtración es más rápida.

Igualmente se investigó la cantidad de bencil bismuto necesaria para garantizar la formación cuantitativa del complejo de Cd(II) y la formación del disulfuro correspondiente. Los resultados muestran que es necesario emplear como mínimo 20 mg del reactivo.

Se estudiaron las condiciones de calentamiento necesarias para favorecer la floculación, tanto la temperatura como el tiempo de calentamiento.

El estudio de la temperatura se llevó a cabo entre 30 y 60 °C y mostró que si bien la señal analítica no varía, el aumento de temperatura favorece la formación de un precipitado de rápida filtración.

Al estudiar la influencia del tiempo de calentamiento se trabajó a 40 °C, al igual que en los experimentos anteriores. Los resultados muestran que entre 15 y 60 min la señal es independiente del tiempo.

Por último se procedió a obtener una curva de calibración en las condiciones experimentales optimizadas variando la concentración de cadmio en fase acuosa entre  $2,5 \cdot 10^{-2}$  y  $2 \cdot 10^{-1}$  µg/ml. La técnica analítica empleada para ello fue la siguiente:

A 100 ml de solución (a pH 3,5) que contiene entre 2,5 y 20 µg de Cd(II), se le añaden 20 mg de bencil bismutol (18 ml de solución  $5 \cdot 10^{-3}$  mol/L). Se agita y calienta durante 5 min a 40 °C en celda termostataada y a continuación se añade 1 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al

0,1 %. Se continúa la agitación y el calentamiento durante 30 min. El precipitado se deja sedimentar y se filtra al vacío a través de un papel cuantitativo de porosidad pequeña. Este se seca durante una hora a una temperatura aproximada de 80 °C en una estufa. El sólido se pasa a un tubo con tapa esmerilada y se añaden 5 ml de ciclohexanona. Se agita hasta disolución total y se mide la absorbancia en un espectrofotómetro de absorción atómica.

En la tabla 1 se muestran los datos evaluados por el método de mínimos cuadrados y las condiciones instrumentales de trabajo. En la misma se señala el valor obtenido de la pendiente, habiéndose comprobado además que el intercepto de la curva no es significativo estadísticamente.

TABLA 1

CURVA DE CALIBRACION Y CONDICIONES INSTRUMENTALES

µg Cd(II)	A	PARAMETRO	
2,5	0,057	λ	228,8 nm
5,0	0,114	i	4 mA
7,5	0,171	s	0,5 nm
10,0	0,228	h	8 nm
15,0	0,342	F aire	35 (u.a)
20,0	0,456	F gas aux	35 (u.a)
b = 0,0228		F C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	24 (u.a)

## CONCLUSIONES

Se ensayó la posibilidad de emplear el bencil bismutol con el fin de preconcentrar trazas de cadmio a través de un mecanismo de coprecipitación. La coprecipitación del elemento se llevó a cabo de una manera efectiva mediante la acción del colector formado a partir de la oxidación del reactivo.

Se determinaron las condiciones experimentales óptimas, tanto para la formación del disulfuro colector como para la coprecipitación y recuperación cuantitativa del complejo formado inicialmente entre el bencil bismutol y la traza metálica.

Se seleccionó el solvente adecuado para la disolución efectiva y rápida de la especie coprecipitante. El uso de la ciclohexanona no solo permite la ulterior determinación del cadmio mediante absorción atómica, sino que además permite lograr 20 factores de concentración -como mínimo- debido a la alta solubilidad del precipitado en dicho solvente. Es posible lograr un factor mayor partiendo de volúmenes de fase acuosa mayores.

La curva de calibración obtenida muestra la posibilidad de una determinación cuantitativa sensible de trazas de cadmio.

## BIBLIOGRAFIA

1. ZOLOTOV, Y.A.; I.M. KUZMIN: Kontsentrirovaniye Mikroelementov, Editorial Jiniia, Moscou, 1982.
2. KUZNETSOV, V.I.: Zh. Anal. Jim., vol. 9, p. 109, 1954.
3. MYASOEDOVA, G.V.: Zh. Anal. Jim., vol. 21, p. 598, 1966.
4. GORSHKOV, V.V.; A.A. KOMOROVA: Zh. Anal. Jim., vol. 32, p. 1404, 1977.
5. KOLONINA, L.N.; et al.: Zh. Anal. Jim., vol. 35, p. 92, 1980.
6. KRISHNAMURTY, K.V., M.M. REDDY: Anal. Chem., vol. 49, p. 222, 1977.
7. BUONO, J.A.; J.C. BUONO; J.L. BUSHING: Anal. Chem., vol. 47, p. 1926, 1975.
8. VITSASVS M.V.; O.E. VEVERIS; Y. A. BANKOVSKII: Izv. A.N. Latv. S.S.R., serie química, No. 3, p. 273, 1978.
9. UTTARWAR, R.M.; A.P. JOSHI: Chem. Anal., vol. 23, p. 719, 1978.
10. CORSINI, A.; E. NIEBOR: Talanta, vol. 20, p. 291, 1973.
11. BUSIEV, A.N.: Sintez Organicheskii Reaktivov dlia Neorg. Analiza, Editorial Nauka, Moscou, 1969.
12. KOLTHOFF, I.M.; P.J. ELVING: Treatise on Analytical Chemistry, Parte II, vol. 3, Editorial Interscience, N. York-London, 1961.
13. GRANDA, M.; L.N. GIMONOVA: VI Conferencia sobre Química de la Extracción, Libro de Resúmenes (1a. Parte), vol. 82, Kemerovo, 1982.
14. VITSASVS, M.V.; A.P. STURIS: Izv. A.N. Latv. S.S.R., serie química, No. 5, p. 515, 1978.

# 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 tinta 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 corchetes 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