

6. Brownlee G.G. and Kates M. Laboratory Techniques in Biochemistry and Molecular Biology, Chapter 4, Part II, Volumen 3, 2nd Edition, American Elsevier Publishing Co., Inc. New York, 360-361, 1975.
7. González Bravo L., Magraner Hernández J., Acosta González P.C., Pérez Souto N., *J. Chromatogr.*, **B**, 682, 359, 1996.
8. Pérez Souto N., Magraner Hernández J., González Bravo L., Mederos C.M., Acosta González P.C., Reyes J.L. y Martínez O., *Revista CENIC Ciencias Biológicas*, **22**, 15, 1991.
9. Siekmann L. Reference method for total cholesterol and total glycerol. *Eur. J. Clin. Chem. Clin. Biochem.*, **27**, 277, 1991.
10. Aufenanger J., Haux P. and Kattermann R. Improved method for enzymatic determination of cholesterol in lipoproteins separated by electrophoresis on thin layer agarose gels. *J. Clin. Chem. Clin. Biochem.*, **27**, 807, 1989.
11. Belcher J.D., Egan J.O., Bridgmann G., Baker R. and Flack J. M. A microenzymatic method to measure cholesterol and triglyceride in lipoprotein subfractions separated by density gradient ultracentrifugation from 200 μ L of plasma or serum. *Journal of lipids Research*, **32**, 359, 1991.
12. Sánchez Serrano D., Lavin Palmieri M., Céspedes Cabrera T. y Mattas Pineda A.M. Micrométodo para la determinación de colesterol total en suero o plasma. *Revista Cubana de Medicina*, **25**, 654, 1986.
13. Naito H.K. and David J.A. Lipid Research Methodology. Alan R. Liss, Inc., New York, USA, 60-66, 1984.

RESEÑA

SINTESIS, CARACTERIZACION Y EVALUACION DE NUEVOS TIPOS DE SORBENTES DE IONES DE METALES PESADOS

M.C. Jorge A. Rojas Casaña, Investigador Agregado.

Departamento de Química Orgánica, Centro Nacional de Investigaciones Científicas, Avenida 25 y 158, Apartado Postal 6880, Ciudad de La Habana, Cuba.

9 de julio de 1999.

TRABAJO PRESENTADO EN OPCION AL GRADO CIENTIFICO DE DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS.

La sorción es uno de los métodos aplicados en el campo de la separación de sustancias. Es de destacar que hasta aproximadamente la década de los años ochenta las aplicaciones de separación y concentración con quimisorbentes estaban basadas principalmente en procedimientos cromatográficos dentro del campo de la Química Analítica. En la actualidad, las fronteras de esta temática han crecido suficientemente como para hacer que el término "quimisorbente" resulte insuficiente para caracterizar todas las variantes desarrolladas con nuevos enfoques. Desde principios de los años noventa aparecen organizados diversos trabajos bajo la denominación de Química de Reactivos Soportados, campo en que no solamente se tratan de llevar a cabo separaciones de sustancias, sino que se manejan las potencialidades de estos reactivos en la síntesis y transformaciones de especies químicas. Las aplicaciones están diseminadas en ámbitos muy amplios: purificación de fluidos, recuperación de sustancias valiosas, catálisis heterogénea, fotoquímica y fotoquímica, lucha contra la corrosión, entre otros ejemplos.

Con la profundización en el estudio de la estructura superficial mediante técnicas espectroscópicas, electroquímicas y otras recientemente desarrolladas, ha sido posible encontrar las verdaderas relaciones que actúan entre las propiedades y la estructura de superficies en muchos tipos de sistemas heterogéneos. Algunos ejemplos que pueden citarse son las reacciones topoquímicas, la catálisis asistida por transferencia de fase, reacciones fotoquímicas asociadas con el estado de división del sólido sobre el cual ocurren, las reacciones químicas que tienen lugar por defectos puntuales en la estructura cristalina de la superficie sobre la que se desarrollan y en sistemas heterogéneos coloidales y de baja dimensionalidad en general.

En los últimos años, se le ha prestado mayor atención al estudio y desarrollo de sólidos reactivos con estructura de baja dimensionalidad. Entre ellos, se destacan los sólidos nanoestructurados, los cuales se distinguen por estar formados por cristales de unos pocos nanómetros, los cuales exhiben reactividades y otras propiedades relacionadas con la fenomenología de reacciones químicas, no observable en sólidos bien cristalizados.

De mayor interés aún resultan los sólidos nanoestructurados ensamblados con matrices sólidas porosas y de gran superficie. Existe en la actualidad un campo en franco proceso de desarrollo que agrupa a estos sólidos bajo la denominación de materiales compuestos (*composites*) nanoestructurados. En particular, los que son aplicables por sus propiedades reactivas se denominan *composites nanoestructurados* funcionales y tienen aplicación tanto a escala de laboratorio como industrial, aunque en la actualidad no es grande su introducción en la industria.

En este trabajo, se desarrolla un nuevo tipo de quimisorbente que responde, por sus características, a este último enfoque. Se trata de un *composite* nanoestructurado formado por un copolímero de estireno-divinilbenceno funcionalizado de estructura porosa, al cual se unen nanopartículas de sulfuros y óxidos de metales de transición como el cobre y el hierro. Estos pequeños cristales se forman por el ensamblaje de *clusters* moleculares, dando como resultado una estructura superficial de elevada reactividad. Por otra parte, la gran dispersión de las nanopartículas produce una vasta superficie de varios cientos de metros cuadrados por gramo, lo cual es una característica muy importante para un sorbente. Estos materiales exhiben propiedades especiales como captadores de especies iónicas de metales pesados como el oro, la plata y el mercurio, además de propiedades microbicidas.

El trabajo tuvo como objetivos: obtener una nueva variedad de sorbentes para metales pesados, que reuniera en sí las ventajas de las resinas intercambiadoras de iones convencionales y la efectividad de los quimisorbentes, sobre la base de un nuevo enfoque. Demostrar que es factible lograr la inmovilización de nanopartículas de compuestos poco solubles, en el interior de la estructura porosa de un intercambiador iónico de resina polimérica mediante el cumplimiento de determinadas regularidades. Demostrar que existen relaciones estructura-propiedades de los materiales así obtenidos que pueden resultar de gran utilidad para la separación eficiente de sustancias presentes en aguas, especialmente elementos inorgánicos. Demostrar que algunos de los materiales desarrollados con este enfoque, pueden ser factibles de aplicarse a escala industrial, específicamente, en procesos de separación de elementos inorgánicos disueltos en aguas.

En la consecución de los objetivos planteados, se aplicó un conjunto de técnicas analíticas que permitieron de acuerdo con la metodología de investigación desarrollada, obtener una amplia información sobre la fenomenología de las reacciones de sorción propias de los sorbentes desarrollados. Por otra parte, se establecieron las relaciones estructura-propiedades de los materiales sorbentes, así como los aspectos de mayor interés relacionados con su formación. Entre las técnicas aplicadas se encuentran: Difracción de Rayos X de Polvos, Absorción Extendida de Rayos X por la Estructura Fina (EXAFS), Microscopia Electrónica de Barrido, Espectroscopia de Resonancia Magnética de Espín (ESR), Espectroscopia Mössbauer, Espectrometría de Impedancia Electroquímica, Mediciones de Ruido Electroquímico y Voltametría de Variación Lineal. También se llevaron a cabo evaluaciones de sorbentes frente a disoluciones acuosas de los iones metálicos de interés [Au(III), Ag(I), Hg(II)] en condiciones tales que se pudieran predeterminar sus aplicaciones potenciales en procesos de purificación de residuos acuosos, como por ejemplo, las aguas mercuriales de la planta Cloro-Sosa de la Empresa Electroquímica de Sagua La Grande, Villa Clara. También en las evaluaciones de recuperación de metales valiosos como el oro y la plata, se aportaron evidencias que muestran la productividad del procedimiento de sorción con los materiales desarrollados.

Finalmente, se llegó a las conclusiones siguientes: se sintetizó y caracterizó un nuevo tipo de sorbente (WSC), constituido por nanopartículas de sulfuro de cobre, ancladas en el interior de la estructura porosa de una sulfocacionita convencional. Se encontró que la estructura de este compuesto no ha sido reportada y se propone para él, un modelo de motivo estructural sobre la base de la fenomenología observada durante la formación del sorbente y sus interacciones con especies iónicas de plata, oro y mercurio, así como con el apoyo de mediciones de distancias de enlace, números de coordinación y datos cristalográficos. Se sintetizó y caracterizó además, el sorbente WSH, constituido por nanopartículas de óxido de hierro, —también ancladas en una sulfocacionita porosa, que sirven a su vez, de soporte a pequeñas partículas de sulfuro de hierro,— formado en la superficie del óxido anclado, cuya formación y comportamiento resultaron análogos a los del WSC. Se demostró que es posible utilizar una resina de intercambio iónico porosa como reactor de baja dimensionalidad, para obtener nanopartículas de compuestos poco solubles de cobre y hierro anclados en su interior. Esto se hace posible modificando las condiciones de reacción de tal forma que se pueda aprovechar positivamente el efecto Donnan. Se presentan tres mecanismos de reacción, diferentes al clásico reportado para precipitaciones basadas en las diferencias de solubilidades de los productos de sorción. Se describen las características de las reacciones de sorción entre el producto WSC y disoluciones de iones metálicos más nobles que el cobre [Ag (I), Au (III), Hg (II)], las que conducen a una reducción apreciable de las concentraciones de dichos metales en sus disoluciones y de ahí, sus prestaciones como sorbente de metales pesados. El estudio de las características del sorbente WSC y su comportamiento, así como el mecanismo propuesto para su formación, permiten proponer que las nanopartículas de sulfuro de cobre ancladas en la sulfocacionita, se presentan como *clusters* que pueden ser representados genéricamente como $[Cu_xS_y]^{n+}$, donde $x > y$. Se verificó que el sorbente WSH resulta adecuado para la purificación de aguas mercuriales semejantes a las que se originan en el proceso cloro-sosa, por lo que fue evaluado en la Planta Electroquímica de Sagua La Grande a escala piloto, pruebas en las que mostró algunas ventajas sensibles sobre las disoluciones comerciales conocidas. Se verificó que el sorbente WSC resulta adecuado para la purificación de aguas mercuriales semejantes a las del proceso cloro-sosa, que puedan contener además, especies mercuriales no iónicas, propiedades que no presentan los intercambiadores de iones comerciales. También resulta efectivo en la recuperación de oro a partir de disoluciones complejas.

La tesis está estructurada en tres capítulos, además de: Introducción, Conclusiones (7), Recomendaciones (3), Bibliografía general y propia del autor, Síntesis, Índice y Agradecimientos. Consta de 162 páginas que incluyen 47 figuras y 11 tablas. Se refieren en total 129 trabajos, de ellos, más de la tercera parte corresponde a los años noventa. La bibliografía propia del autor muestra una relación de ocho artículos publicados relacionados con la tesis, así como una patente concedida y 19 trabajos presentados en diferentes foros científicos.

Esta tesis ha sido positivamente reseñada por personalidades de varias instituciones nacionales e internacionales, entre las que se encuentran: Profesor Ing. Arístides Berenguer Maurant, Director del Centro Nacional de Electromagnetismo Aplicado; Dra. Alicia Díaz García, Investigadora Auxiliar del Laboratorio de Bioinorgánica de la Facultad de Química de la Universidad de la Habana; Dr. Francisco Corvo Pérez, Investigador Titular del Centro Nacional de Investigaciones Científicas y miembro del Consejo Científico de la Academia de Ciencias de Cuba; Dr. Joaquín Tutor Sánchez, Especialista en Ciencia y Tecnología de Materiales del Ministerio de Ciencia, Tecnología y Medio Ambiente; Dr. Nelson Alvarez Alvelaiz, Profesor Titular de la Facultad de Química de la Universidad de la Habana; Dr. Fabio Rojas Pimentel, Jefe de Área de Investigación-Desarrollo de la Empresa Central de Laboratorios "José Isaac del Corral"; Dr. Jorge Uruchurtu Chavarín, Departamento Sistemas de Combustión del Instituto de Investigaciones Eléctricas de México; Professor Dr. Peter M. Maitlis, FRS, Research Professor de la Universidad de Sheffield, U.K.