VALORACION DE GRUPOS CARBOXILICOS DE LA FIBRA POLIESTER. - VOLUMETRIAS Y POTENCIOMETRIAS

Publio Puente. Licenciado en Ciencias Químicas, Profesor Encargado de Laboratorio de Tintorería en la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales (Sección Textil), Tarrasa

INTRODUCCION.

La determinación de los grupos carboxílicos de la fibra poliester no es un problema analítico muy común ya que en frío los polímeros son insolubles en la mayoría de los disolventes orgánicos. Por tanto, hay que recurrir a métodos especiales. I. M. Ward (1) y Hans-Martin Koep y Helmut Werner (2) determinan los grupos carboxílicos por el método de la fibra deuterada; Erwin Furrer (3) por conductimetría de la fibra dispersada en una solución de anilina y acetona frente a sosa alcohólica; y Herbert A. Pohl por valoración directa de fibra dispersada en alcohol bencílico-cloroformo con NaOH alcohólica frente al rojo fenol como indicador. De los tres método citados, el más sencillo es el último, que se ha simplificado convenientemente con objeto de poder utilizarlo sin las complicaciones operatorias que el autor describe minuciosamente en su trabajo (Ultramicrobureta, baño termostático, motor de agitación, tubos especiales, pipeta automática, etc.). Sin ésto se ha logrado casi la misma precisión habiéndose comprobado los resultados potenciométricamente.

El método que se describe consiste en disolver la muestra en el alcohol bencílico puro a la temperatura de ebullición 203°C., enfriarla rápidamente a unos 100° y añadir igual cantidad de cloroformo para conseguir una buena dispersión del poliester. A continuación se deja enfriar y se valora con una solución tipo de NaOH en alcohol bencílico usando un indicador adecuado. El volumen de sosa gastada para la neutralización de los grupos ácidos del poliester será igual al total menos el del ensayo en blanco.

Herbert utiliza NaOH 0,1 Normal, microbureta de Gilmont (± 0,0001 ml) y pesadas de 0,2 g de poliester, determinando el punto final de la titulación con ayuda de una lámpara de microscopio. Ello le permite obtener resultados con un error medio del 1,2 % en una determinación aislada, siempre que no se cometan errores sistemáticos. Analizando las variables que intervienen en la reacción, se ha pensado que se puede

llegar a resultados con error medio del orden del 2 % adoptando cualquiera de las siguientes posibilidades:

a) Semimicrobureta de 5 ml (± 0,01 ml), NaOH 0,0250 N y pesadas de muestra de un gramo.
b) Microbureta de 2 ml (± 0,003 ml), NaOH 0,1 N y pesadas de 1 gramo.
c) Microbureta de 2 ml, NaOH 0,025 N y pesadas de 0,5 g.
d) Potenciometrías.

En los tres casos primeros, la concentración de álcali necesaria para producir la coloración del indicador es la misma y aproximadamente puede obtenerse añadiendo una gota de reactivo. Comparando ésto con lo gastado por Herbert se deduce fácilmente que operamos en condiciones ligeramente inferiores, en lo que se refiere a precisión, pero con la ventaja de que los aparatos se reducen a una simple bureta y varios erlenmeyers. La precisión del método potenciométrico depende del potenciómetro empleado y de la naturaleza del punto de inflexión de la gráfica correspondiente, generalmente los resultados son más exactos que con indicador.

La fibra de tereftalato de polietileno a la temperatura de ebullición del alcohol bencílico sufre una pequeña degradación en función del tiempo de calefacción. Según Herbert esta degradación es de 0,88 miliequivalentes por kg. y por minuto. En este caso también se ha tenido en cuenta dicha degradación trazando la gráfica correspondiente, si bien se han encontrado valores ligeramente inferiores.

EXPERIMENTAL.

Material. — Fibra rizada y cortada suministrada por la Sociedad RODIACETE de 3 deniers.

Aparatos. — Potenciómetro Pusl 11/ALH con electrodos de vidrio y calomelanos. Microbureta de 2 ml con error de ± 0,003 ml. Semimicrobureta de 5 ml con error de ± 0,01 ml. Pipetas aforadas y erlenmeyers Pyrex de 200 ml.

Reactivos. — Alcohol bencílico puro recién rectificado, 25 ml mismo no deben gastar más de cinco a seis gotas de álcali 0,025 N.

Cloroformo igualmente rectificado. No debe consumir álcali frente al indicador empleado, de lo contrario debe lavarse con solución saturada de bicarbonato sódico, secarse con cloruro cálcico escoriforme y destilarse de nuevo.

Rojo fenol, solución alcohólica al 0,1 %.

Hidróxido sódico 0,1 N y 0,025 N en alcohol bencílico, que se preparan disolviendo la cantidad necesaria de NaOH en lentejas, en una pequeña cantidad de alcohol etílico y añadiendo alcohol bencílico hasta completar el volumen deseado. La solución resultante se valora con ácido clorhídrico 0,1 N utilizando rojo fenol como indicador: para ello se

coloca la solución alcohólica de sosa en la bureta y cantidades medidas de ácido en tres erlenmeyers a los que se le añade triple cantidad de alcohol etílico, se añaden dos gotas de indicador y se buretea hasta viraje franco del indicador. Para tener mayor seguridad en los resultados conviene realizar simultáneamente un ensayo en blanco y de este modo determinar con certeza el punto final de la reacción comparando las coloraciones de ambos ensayos.

Procedimiento. — Se pesa exactamente la fibra previamente secada en una estufa a 80°C. En varios erlenmeyers se colocan cantidades iguales de alcohol bencílico (50 ml por g de fibra), se calientan hasta una temperatura de unos 170°, se añade la fibra y se lleva rápidamente a ebullición manteniendo éstas unos dos minutos. Inmediatamente se introducen los erlenmeyers en agua fría hasta que la temperatura descienda hacia los 100°, se añade igual cantidad de cloroformo (50 ml por g de fibra) y se dejan enfriar hasta la temperatura ambiente. A continuación se añaden dos gotas de indicador y se valoran según los métodos clásicos. Una gota de álcali es suficiente para producir una débil coloración violeta que tarda en desaparecer unos veinte segundos, tomándose ésto como punto final de la operación. Simultáneamente en uno de los erlenmeyers debe realizarse un ensayo en blanco, sometiéndolo a las mismas operaciones que las muestras.

El número de miliequivalentes por kg. de fibra se calcula de la siguiente manera:

V_1 = Volumen en ml de NaOH gastados en la titulación.
V_2 = » » » » ensayo en blanco.
$V_1 - V_2 = V$ = » » » » neutralización.
de los grupos ácidos.
N = Normalidad del álcali.
$V \times N$ = N.º de miliequivalentes en el peso de muestra tomada.
g = Gramos de muestra.

$$\frac{\text{n.º} \times 1000}{g} = \text{Número de miliequivalentes por kg. de fibra.}$$

Restándole a este número el valor correspondiente a la degradación en dos minutos de calefacción se obtendrá el resultado exacto.

A continuación puede verse un ejemplo típico:

$$V_1 = 0970; \quad V_2 = 0{,}218; \quad N = 0{,}0252; \quad g = 0{,}5207:$$

$$\frac{(V_1 - V_2)\, N\, 1000}{g} = \frac{(0{,}970 - 0{,}218) \times 0{,}0252 \times 1000}{0{,}5207} = 35{,}1 \text{ miliequivalentes por kg. de fibra.}$$

Teniendo en cuenta que la velocidad de degradación de la fibra es 0,6 milieq./kg. seg. Como se deduce más adelante, el resultado verdadero sería 35,1 menos 2 × 0,6 = 33,9 milieq/kg.

Valoración potenciométrica. — Se procede de forma análoga. Se introducen los electrodos del potenciómetro en el vaso de reacción y se añaden cantidades pequeñas y medidas de reactivo, se agita y se anotan las lecturas que marca el potenciómetro. En las zonas de la curva próxima al punto final debe de hacerse lecturas más frecuentes y esperar a que la aguja del potenciómetro se estabilice. Estas experiencias pueden realizarse en presencia de una gota de indicador con lo que puede comprobarse la validez del método utilizando indicador.

A continuación se inserta una tabla de valores y la gráfica correspondiente.

TABLA I

Ensayo en blanco		Muestra		
ml NaOH 0,0252 N	pH	ml NaOH 0,0252 N	pH	$\frac{\Delta pH}{\Delta ml}$
0,04	7,85	0,10	7,22	
0,06	7,05	0,20	7,55	
0,10	8,42	0,30	7,80	
0,14	8,65	0,40	8,00	
0,18	8,80	0,50	8,18	
0,20	8,90	0,60	8,25	
0,22	9,00	0,70	8,35	
0,26	9,15	0,80	8,55	
0,30	9,25	0,84	8,62	1,75
0,35	9,40	0,88	8,73	2,75
0,40	9,55	0,92	8,85	3
0,60	9,85	0,96	8,97	3
		1,00	9,10	3
		1,04	9.20	2,5
		1,08	9,30	2,5
		1,20	9,55	2
		1,30	9,70	1
		1,50	10,05	

El punto final de la reacción coincide con el punto de inflexión de la curva (II) o con el máximo de la curva (III).

Obsérvese que la curva del ensayo en blanco no presenta punto de inflexión. Sin embargo, para calcular los mililitros empleados en la neutralización de los grupos ácidos, es necesario restar del volumen total lo empleado para llevar el disolvente al potencial en que tiene lugar el cambio de dirección de la gráfica del problema. El resultado se calcula de forma análoga al caso anterior.

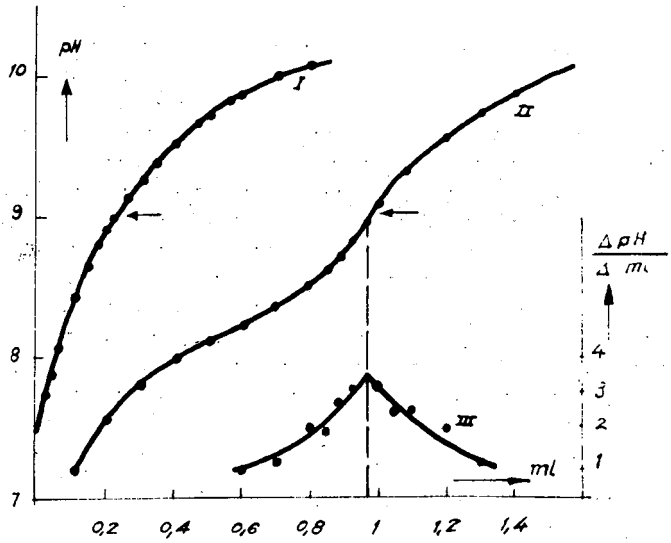

Fig. 1. — Curvas potenciométricas.
(I) Ensayo en blanco
(II) Muestra
(III) $\Delta pH/\Delta ml = f(ml)$

RESULTADOS Y DISCUSION.

En primer lugar se han realizado ensayos para fijar las condiciones más adecuadas para que los resultados se reproduzcan con regularidad aceptable, habiéndose llegado a las siguientes conclusiones.

a) *Disolventes.* — Es imprescindible purificar los disolventes con esmero y obtenerlos completamente anhidros, sobre todo el alcohol bencílico, debido a que la presencia de trazas de humedad motiva la hidrólisis parcial del polímero, encontrándose valores altos.

Según se ha indicado anteriormente, la acidez del alcohol bencílico debe ser mínima, no gastándose más de ocho a diez gotas de sosa 0,025 N para colorear el indicador. En las determinaciones potenciométricas se han observado virajes muy poco claros y frecuentemente a potenciales más elevados que los correspondientes a los puntos de inflexión de las gráficas, que tienen lugar a pH 9. Este hecho es menos acusado cuando la muestra está presente, si bien el problema es distinto ya que el poliester influye en el sistema heterogeneamente pues se trata de una dispersión. No obstante, no es éste un inconveniente que obligue a substituir al indicador, puede solucionarse fácilmente purificando convenientemente los disolventes.

b) *Fibras.* — Las fibras de poliester presentan aproximadamente un 0,3 % de humedad que es necesario eliminar por las mismas razones. Titulaciones con fibra sin un secado previo también dan resultados altos.

c) *Tiempo de permanencia a 203°C.* — Discutido con extensión por Herbert.

La fibra a la temperatura de ebullición del alcohol bencílico se degrada, aumentando el número de grupos carboxílicos con el tiempo. Por esto debe fijarse el tiempo de calefacción en dos minutos y tener en cuenta la velocidad de degradación, con objeto de restar del resultado final la cantidad incrementada durante el tiempo de calefacción. Para resultados de precisión es conveniente realizar varias determinaciones a distintos tiempos y construir una gráfica como la de la figura 2, colocando en ordenadas los grupos carboxílicos y en abcisas el tiempo de calefacción El valor exacto de grupos ácidos se calcularía por extrapolación para tiempo cero. Pueden observarse en la tabla II los valores encontrados para los tiempos de 2, 10 y 20 minutos. De la gráfica se deduce que la velocidad de degradaciónes de 0,60 miliequivalentes por kg. y por minuto. Las determinaciones se han realizado con semicrobureta, NaOH 0,0252 N y pesadas de un gramo.

TABLA II

1 min.	10 min.	20 min.
35,4; 35,1	39,9	47,4
34,7; 34,5	41,3	48,2
33,2; 35,8	40,5	47,8
36,1; 35,3		

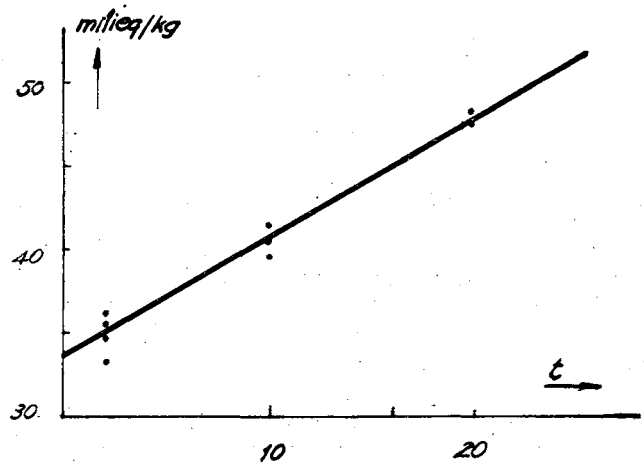

Fig. 2.— Velocidad de hidrólisis de la fibra poliester a 203° en alcohol bencílico

Cálculo de errores. — Con objeto de estudiar la reproductibilidad de los resultados se han realizado ocho determinaciones en las mismas condiciones cuyo análisis estadístico figura en la tabla III. En ella puede observarse que el error medio de una determinación aislada es del orden del 2 %, con lo que se comprueba la hipótesis planteada. También se incluyen en la tabla otras formas de expresar los errores para facilitar al lector la interpretación de los resultados.

TABLA III

Milieq/kg	d	d^2	Estadísticos
35,4	0,4	0,16	
35,1	0,1	0,01	Desviación típica $\sigma = \sqrt{\frac{\Sigma d^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{4}{7}} = 0{,}75$
34,7	0,3	0,09	
34,5	0,6	0,36	Coeficiente de variación $= \frac{0{,}75 \times 100}{35} = 2{,}1\ \%$
33,8	1,2	1,44	
35,8	0,8	0,64	Error estandar $= \frac{\sigma}{\sqrt{n}} = \frac{0{,}75}{\sqrt{8}} = 0{,}26$
36,1	1,1	1,21	
35,3	0,3	0,09	Error rel. est. $= \frac{0{,}26 \times 100}{35} = 0{,}76\ \%$
			Desviación media $= \frac{\Sigma d}{n} = \frac{5{,}4}{8} = 0{,}68$
suma 280,1	5,4	4,00	
media 35,0			Error rel. medio $= \frac{0{,}68 \times 100}{35} = 2\ \%$

RESUMEN.

La determinación de los grupos carboxílicos en el tereftalato de polietileno con error menor del 2 %, puede realizarse por cualquiera de las combinaciones del método que se describe y que se citan en la introducción. La mayor parte de los datos que figuran en las tablas se han llevado a cabo potenciométricamente en presencia de indicador, habiéndose encontrado una exacta correspondencia en los resultados obtenidos. Es indiferente utilizar semimicrobureta o microbureta, siempre que las pasadas de muestra y concentraciones de álcali estén previamente calculadas para obtener en los resultados los errores que se deseen.

AGRADECIMIENTOS.

El autor de este trabajo agradece a la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales (Sección Textil) de Tarrasa, las facilidades dadas para el desarrollo y publicación de este trabajo. Así mismo al Profesor Dr. Ing. D. José Cegarra sus orientaciones y comentarios.

BIBLIOGRAFIA.

(1) I. M. Ward; Chem. E. Industr. 905 (1956).
(2) Hans Martin Koep und Helmut Werner; Macromol. Chemie *32*, 79 (1959).
(3) Erwin Furrer; Textil Rundschau *13*, 129 (1958).
(4) Herbert A. Pohl; Analytical Chemistry *26*, 1614 (1954).

P. SERRACANT RIBA

Paseo de Can Feu, sn, SABADELL Teléf.5608

Construcción de maquinaria para apresto, desmote, blanqueo y tinte

PROGRAMA DE FABRICACION

Aprestos de tejidos de lana y sus mezclas:

Lavadoras en cuerda sin tensión
Lavadoras al ancho y a la continua
Batanes de cilindros
Fijadoras en húmedo

Desmote de tejidos de lana:

Trenes contínuos de carbonizado al ancho

Blanqueo de floca, hilados y tejidos:

Aparatos de circulación abiertos
Aparatos de circulación a alta temperatura, TURBO-STEVERLYNCK
Instalaciones de blanqueo al ancho y a la contínua BVA
Tranvías de lavado al ancho

Tintura de floca, peinado, hilo y tejidos:

Aparatos de circulación abiertos
Aparatos de circulación a alta temperatura, TURBO-STEVERLINCK
Aparatos para madejas, MAR
Aparatos para tintura a alta temperatura de tejidos arrollados en plegador Sistema rotativo
Barcas y Torniquetes

Secado

Secadores de circulación forzada
Secadores rápidos

Escurrido:

Centrifuga contínua, sistema Frauchiger

Accesorios y material complementario, tales como prensas AUTEFA para carga y empaquetado de floca y peinado, instalaciones de vacío, depósitos para disolución, agitadores, etc.

VYC

válvulas y

grifos de

acero

inoxidable

VILLARÓ Y Cª

Transversal, 179 - Teléfono *3405
Tarrasa (España)

adquiéralas a los más acreditados almacenistas.