

Y. A. Kostrov
C. J. Triana
I. F. Gómez

evaluación de diferentes métodos analíticos para la determinación de coloración en pulpas para disolver

Sumario

Se explica en este trabajo las ventajas de determinar la brillantez de la materia prima inicial (celulosa) para la investigación de los derivados químicos de la misma.

Se hace referencia a diferentes métodos de determinación de esta característica, entre éstos tenemos: el Fotométrico que se basa en la incidencia de un haz de luz sobre la superficie de la celulosa y medición de la cantidad de él reflejada; otro determinando la tramitancia a extractos de la celulosa tratada con ácido acético y el de coloración en el cual se determina la misma en soluciones de celulosa usando los métodos escala Cromo-Cobalto o Fotocolorimétrico.

Se ha analizado cada método citando las positivities e insuficiencias del mismo. Se acompañan al trabajo las tablas siguientes:

Tabla 1 Preparación del contenido de las ámpulas en la escala Cromo-Cobalto.

Tabla 2 Características de las celulosas usadas.

Tabla 3 Resultado de la comparación de la coloración de las celulosas usando los métodos ya citados. Además se muestran vistas y secciones de equipos usados en este trabajo.

Como conclusión se recomienda el uso del método de determinación de coloración en los "Siropes" obtenidos de la acetilación adiabática, como determinación de brillantez en pulpas para disolver.

Summary

The advantages to be obtained from determination of brightness of the initial raw material (cellulose) in the investigation of its chemical derivatives is considered.

Reference is made to various methods of determining this property including: Photometry in which a ray of light shines on the surface of the cellulose and the amount reflected is measured; the determination of the transmittance of extracts of the cellulose with acetic acid; and the colourimetric method in which the colour of cellulose solutions is estimated using the Cobalt-Chromium scale; and the photocolourimetric method.

Each of these methods has been analysed indicating their strong and weak aspects. The following tables are given:

Table 1 Preparation of content of the ampules in the Cobalt-Chromium scale.

Table 2 Characteristics of the cellulose used.

Table 3 Results of the comparison of the colour of the celluloses using the methods mentioned. Views and sections of the instruments used are given.

Finally we recommend the use of the method of determination of colour in the "syrups" obtained from adiabatic acetylation for the estimation of brightness in dissolving pulps.

—Introducción

En la investigación de los derivados químicos de la celulosa, ocupa un lugar de gran importancia el aspecto referente a la síntesis de los mismos. Hay sin embargo cuestiones que son también de interés el conocer, como son las características químicas y físico-químicas de los mismos. Entre las cualidades que pueden exigirse de estos compuestos en cuestión están: la coloración, la brillantez, la textura en la superficie del derivado, la estructura de los mismos, por sólo citar algunas características.

Cuando se trata de investigar un determinado derivado, se utilizan en algunos casos métodos de carácter específico, en este caso particular nos detendremos para analizar los resultados obtenidos por la aplicación de tres de ellos para caracterizar a los derivados químicos celulósicos, ya que es de absoluta necesidad el determinar la brillantez o la coloración en el material en cuestión.

Para conseguir tal finalidad es necesario utilizar métodos que nos permitan tener cierto grado de confiabilidad en los resultados obtenidos mediante sus aplicaciones. Como los métodos usados en este trabajo son de relativa exactitud, se ha decidido, sea necesario el determinar entre los mismos, el o los de mayor confiabilidad. En el presente estudio se trata y se ha conseguido el estudiar cada uno de los métodos, comparándolos entre sí, mostrando las ventajas y desventajas en cada caso y visto el resultado de esta discusión se escogen y recomiendan, el o los métodos más factibles y útiles de usar.

Cuando se llega a esta fase, no significa que los demás métodos sean inservibles, sino que son menos exactos en este caso dado o menos ventajosos para el rango o ámbito que se investiga.

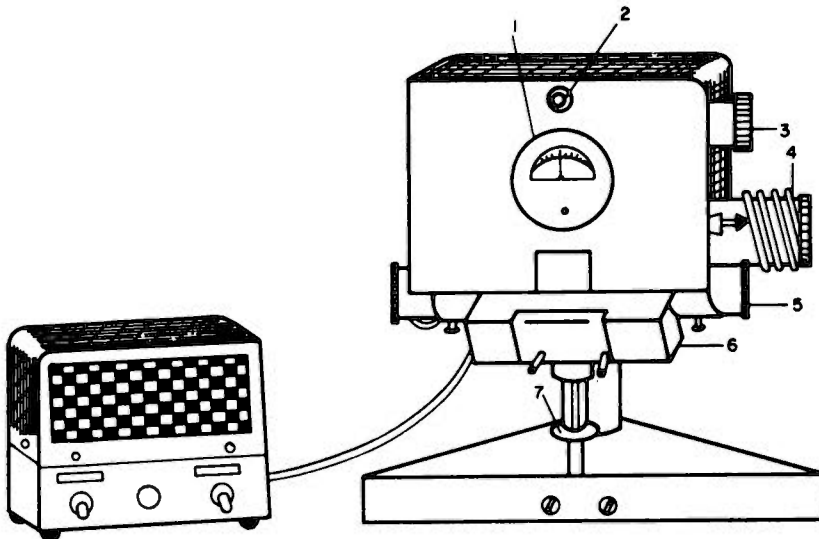
Desarrollo del trabajo

Uno de los métodos más difundidos para la determinación de la coloración de las muestras celulósicas, destinadas a la elaboración tanto de papel como de pulpas para disolver, con vistas a obtener fibras, películas y plásticos es, la determinación de la brillantez medida sobre la superficie de hojas

de celulosa especialmente formadas para esta finalidad. Aquí el resultado que se obtiene es un producto de la comparación entre los coeficientes de reflexión del reflejo azul del espectro de la muestra y el del patrón. Este estudio se realiza con ayuda de un instrumento fotométrico, en este caso el Elrepho (1.6) (figuras 1 y 2). Este método es el nombrado Fotométrico.

Otro de los métodos que se han usado en la determinación de coloración de la celulosa es el recomendado por la firma francesa Rhodiaceta, este método es el usado para analizar celulosas grado

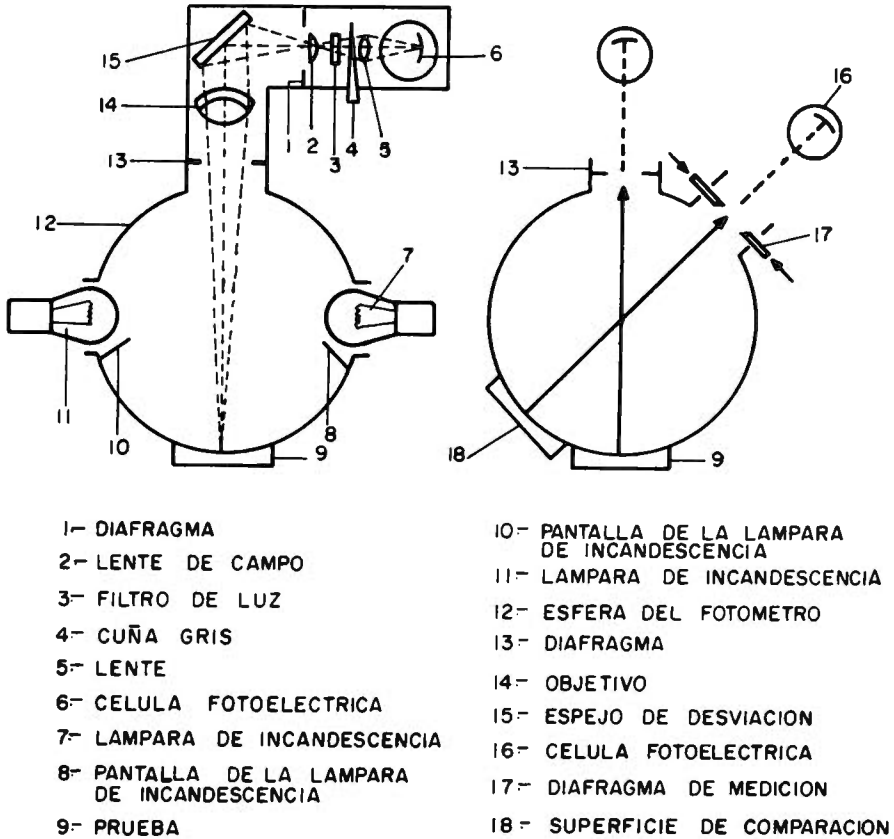
FIGURA No. 1
MEDIDOR DE BRILLANTEZ



ASPECTO GENERAL DEL EQUIPO

- | | |
|---|--|
| 1- INSTRUMENTO INDICADOR | 2- VENTANILLA DE OBSERVACION |
| 3- DESPLAZAMIENTO DE LA CUÑA GRIS | 4- TAMBOR DE MEDICION |
| 5- PORTALAMPARA DE LA LAMPARA DE INCANDESCENCIA | 6- PLACA DE LA ABERTURA DE COMPARACION |
| 7- PLATILLO PORTAPRUEBAS CON RESORTE | |

FIGURA No. 2
EL ESQUEMA REPRESENTA DOS CORTES VERTICALES
COLOCADOS RECIPROCAMENTE EN ANGULO RECTO



acetato.² En el mismo se efectúa la extracción de los cuerpos solubles contenidos en la celulosa (aproximadamente 20 gramos) usando ácido acético (300 mls) a 100°C durante 6 hrs, después de enfriar hasta temperatura ambiental la masa, se mide la tramitancia del extracto con ayuda de un espectrómetro usando longitudes de onda 440 mμ y 640 mμ (figura 3), el coeficiente de amarillez se cal-

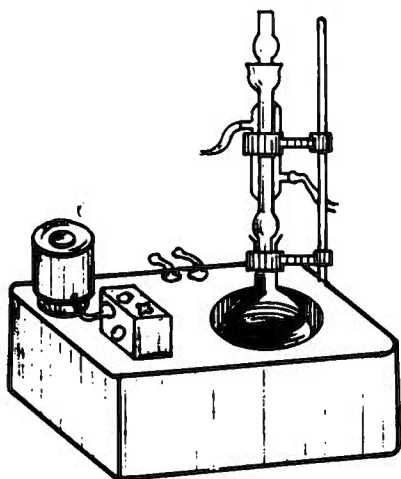
cula de acuerdo a la relación siguiente:

$$K = \frac{T_{640} - T_{440}}{T_{640}}$$

Donde:

T_{640} y T_{440} = tramitancias en % medidas a longitudes de onda 440 mμ y 640 mμ.

Figura N° 3



MONTAJE PARA EL TRATAMIENTO DE LA CELULOSA CON ACIDO ACETICO.

En este caso se ha explicado el método determinativo Extracción-Espectrométrico.

Por último tenemos el método de Disolución-Acetilación donde se lleva la celulosa a disolución por medio de la acetilación con mezcla acetilante, posteriormente se efectúa la medición de las coloraciones por medio de diferentes instrumentos o equipos.

Cuando se disuelve la celulosa directamente es necesario tener en cuenta que algunas soluciones son coloreadas (con el reactivo de Schüffer) o pueden resultar algo amarillosas a causa de la oxidación parcial. En este caso se ha evitado la obtención y disolución de algunos éteres, ya que las soluciones que se obtienen son coloreadas debido a las reacciones colaterales, tales como tiocarbonatos, en el caso de la xantación de la celulosa.

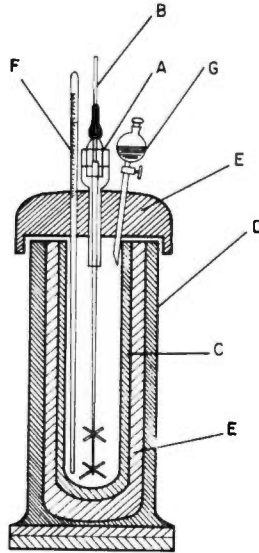
Un principio análogo ha sido usado en el trabajo de Mitchell³ pero se diferencia de este método en que éste permite paralelamente a la determinación de coloración medir la reactividad de la celulosa por el cambio de temperatura de la mezcla durante el proceso de acetilación.

En artículo anteriormente publicado² la coloración se determinaba visualmente, comparando la muestra con los standards (soluciones de cloroplatinato de potasio a distintas concentraciones). Se ha preferido efectuar las mediciones instrumentalmente, lo que es más exacto y nos evita los errores de medición tanto visual como manual. La acetilación se efectuó de acuerdo al método de Malm⁴ modificado en parte por nosotros en trabajos anteriores.² Veamos algunos aspectos interesantes del método Disolución-Acetilación. Esta reacción se efectuó de la manera siguiente: la celulosa condicionada hasta el 5.0-6.0% de humedad (se ha mantenido en atmósfera de solución saturada de NH_4NO_3) se activó con ácido acético glacial a 80°C durante una hora usando un módulo de 1:2. Enfriada a temperatura ambiental se le adicionó mediante agitación la solución catalizadora, compuesta de H_2SO_4 en cantidad del 7.5% del peso de la celulosa, en 20 gramos de ácido acético glacial.

La celulosa así activada fue introducida en el recipiente adiabático (de Dewar), (figura 4) el cual contenía un determinado volumen de ácido acético al 100%. Antes de añadirse el anhídrido acético (instante que comienza la reacción) la temperatura de la suspensión debió alcanzar 25°C. El anhídrido acético (30 mls a 25°C) se adiciona estando en funcionamiento el cro-

EQUIPO PARA ACETILAR

FIG-4



- A- SELLO HIDRAULICO
- B- AGITADOR DE VIDRIO
- C- RECIPIENTE DEWAR
- D- CAPA MULTIPLE DE AISLAMIENTO
- E- MATERIAL AISLANTE
- F- TERMOMETRO
- G- EMBUDO DE SEPARACION

nómetro. La acetilación se realiza durante una hora, seguidamente el ácido sulfúrico catalizador es neutralizado con un exceso de solución de acetato de sodio o de trietanolamina disueltas en cada caso en solución de ácido acético al 90%. En una segunda variante de activación se utilizó el tratamiento de la celulosa con ácido acético al 80% con un módulo de 1:50 y lavados subsiguientes con ácido acético al 100%, la acetilación en este caso se realizó en 30 minutos. Utilizando esta variante se obtuvieron "siropes" menos turbios, aunque los resultados en los valores de

coloración obtenidos en aquellos "siropes" centrifugados, prácticamente son iguales.⁵

Las soluciones fueron sometidas a la centrifugación por espacio de 30 minutos a 300 RPM, las partículas que se precipitan durante la centrifugación, en su mayoría se separan durante la filtración de las soluciones para hilar y no causan influencias en la coloración de la fibra obtenida, además la centrifugación disminuye la influencia colateral de la turbidez.

La coloración de los "siropes" centrifugados se determinó con la escala Cromo-Cobalto (figura 5) análogamente a las soluciones de diacetato de celulosa en acetona,^{6,7} también con ayuda del fotocolorímetro, usando el método recomendado para soluciones de triacetato de celulosa en mezcla cloruro de metileno-alcohol.⁶

En este caso usamos la fórmula que sigue:

$$C (\%) = \frac{(V - A) \cdot 100}{V}$$

Donde:

C = coloración

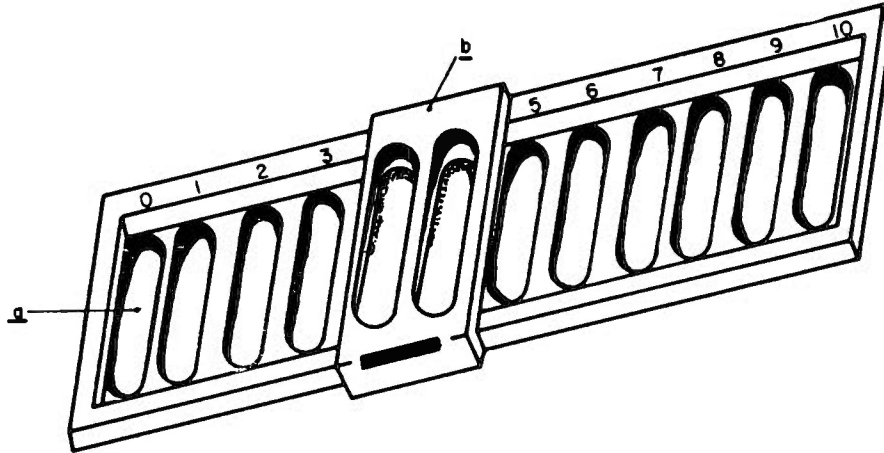
V = tramitancia con el filtro verde ($\lambda = 540 \text{ m}\mu$; cubeta de 20 mm) en %

A = tramitancia con el filtro azul ($\lambda = 434 \text{ m}\mu$; cubeta de 20 mm) en %

Las relaciones del contenido de reactivos en cada ampula de la escala Cromo-Cobalto, las mostramos en la tabla 1.

En nuestro trabajo se utilizaron tres tipos de muestra, dos de celulosa del bagazo (prehidrólisis-sulfato y digestión nítrica). Estas celulosas fueron obtenidas en la

FIGURA-5
ESCALA CROMO-COBALTO



- a — AMPULAS CON SOLUCIONES PATRONES
b — VISOR CONTENIENDO EL AMPULA PARA COMPARACION.

TABLA 1

<div style="display: inline-block; transform: rotate(-45deg); transform-origin: left top;"> Ampula No. </div> <div style="display: inline-block; vertical-align: middle;"> Contenido N1 + N2 </div>	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Solución*											
No. 1 (mls.)	2.5	5.0	10.0	15.0	20.0	25.0	30.0	35.0	40.0	45.0	50.0
Solución**											
No. 2 (mls. aprox.)	47.5	45.0	40.0	35.0	30.0	25.0	20.0	15.0	10.0	5.0	0

* Mezcla de soluciones de Bicromato de Potasio y Sulfato de Cobalto llevado a un litro al cual se añade un ml de Acido Sulfúrico (esta solución representa el ampula de 10 de la escala).

** Acido Sulfúrico un ml llevado a un litro con agua. Con ella se diluye cada porción en mls de la Solución No. 1.

Planta Piloto para obtención de pulpas que el ICIDCA posee anexa a la fábrica "Rayonera" en Matanzas. Las características de las muestras se muestran en la tabla 2. La pulpa Prehidrólisis-Sulfato tiene como se observa en la tabla 2 más alto contenido en cenizas, hierro pentosas (en particular xilano)

y una tercera celulosa en calidad de comparación se utilizó pulpa al sulfito de la madera para la producción de viscosa.

Los resultados de las determinaciones de la coloración en las muestras celulósicas, usando los métodos anteriormente citados se muestra en la tabla 3.

TABLA 2

<i>Celulosas</i>	α -Celulosa (%)	Pentosas (%)	Lignina (%)	Brillantez (%)
Digestión Nítrica	96.8	1.81	0.037	91.3
Prehidrólisis Sulfato	92.4	2.15	0.060	85.2
Rauma C	94.3	2.05	0.041	92.5

TABLA 3

Comparación de la coloración de las muestras celulósicas.
Determinación por distintos métodos

<i>Métodos de Determinación</i>	<i>Muestras Celulósicas</i>		
	<i>Para Sulfito (de la madera)</i>	<i>Pulpa Digest. Nítrica (del bagazo)</i>	<i>Pulpa Preh. Sulfato (del bagazo)</i>
Brillantez de la hoja formada — medida en el Elrepho (%)	92.7	91.6	82.5
Coefficiente de amarillez de la celulosa, determinado en el extracto de la misma con ácido acético	0.063	0.058	0.094
Coloración de los "siropes" centrifugados, medido con la escala Cromo-Cobalto (en unidades)	0.5	1.0	3.5
Coloración de los "siropes" centrifugados, determinada en el foto-colorímetro (%)	24.5	22.6	52.0

Análisis de los métodos experimentales

Primeramente veamos el método Fotométrico.

Este método no es lo suficientemente exacto, puede exceptuarse del caso de su uso en las determinaciones de la brillantez de las celulosas para fabricación del papel: aquello se explica ya que durante el proceso tecnológico de obtención de la celulosa, ocurre la trituración de las fibras y separación de las fibrillas que componen la misma, lo que altera en gran manera sus formas y sus superficies, pero en este caso no es influyente ya que sólo se utiliza la superficie formada mediante aditivos y no la totalidad de la masa virgen.

En lo que se refiere a la celulosa para disolver, se introducen algunas modificaciones, esto es porque la capa superficial de las fibras celulósicas parcialmente aparece más blanqueada que las capas interiores. Cuando se efectúa el tratamiento químico en la etapa de obtención de soluciones para hilar, la celulosa se homogeniza y con ello da por resultado que la brillantez del hidrato de celulosa o fibra acetato, observando una sección de esta última, sea prácticamente homogénea.⁸

La falta de homogeneidad parcial en estas celulosas puede ser causada por otros factores que no están relacionados con la brillantez de la celulosa inicial, por ejemplo: la no uniformidad de desulfuración del rayón viscosa o película; la sorción de cuerpos colorantes que puede ocurrir durante la formación del hilo; una reversión parcial del color durante el proceso de acabado debido a la presencia de sales de cobre e hierro.

A más de las dificultades anteriormente citadas tenemos en este método lo que sigue: la variación de los resultados a causa de la superficie de las fibras y las muestras formadas para determinar el coeficiente de reflexión; la no suficiente reproducción de los resultados cuando se utilizan instrumentos o equipos de medición de diferentes modelos. El método conduce a la introducción de errores durante el estudio de las celulosas obtenidas a partir de distintas fuentes y diferentes métodos de cocción.

En estudio recientemente expuesto⁹ se muestra que las fibras de la celulosa Prehidrólisis-Sulfato del bagazo tienen formas tanto cilíndricas como de malla, la celulosa Digestión-Nítrica del bagazo presenta la forma cilíndrica, mientras que la celulosa al Sulfito de la Madera sus fibras presentan forma cilíndrica.² Esto se entiende, influye en el coeficiente de reflexión que determina la brillantez de la celulosa.

En cuanto al método Extracción-Espectrométrico, tenemos que las insuficiencias de éste, entre otras son: la no completa extracción de los cuerpos que colorean la celulosa y además la gran duración de la determinación.

Para el método Disolución-Acetilación las deficiencias anteriormente señaladas para los otros métodos, en éste no están presentes, no obstante es necesario el abundar en el sentido de que cuando se disuelve la celulosa directamente es imprescindible tener en cuenta que algunas soluciones son coloreadas o pueden resultar algo amarillosas, producto de la oxidación parcial de las mismas.¹⁰

Se ha descartado la obtención y disolución de algunos éteres, ya que las soluciones que se obtienen son coloreadas por los productos de las reacciones colaterales, como en el caso de la xantación del álcali celulosa en la que se presenta la formación de tiocarbonatos.

Discusión de los resultados

Observando los resultados obtenidos pasemos pues a la discusión de los mismos, pero primeramente es necesario el hacer referencia a las celulosas que se han usado en el trabajo; como anteriormente señalamos, son dos provenientes del bagazo y otra de la madera.

La de mayor pureza de todas es la Digestión-Nítrica del bagazo siguiéndole en orden descendente la Sulfito y por último la Prehidrólisis-Sulfato.

Este señalamiento respecto a las celulosas antes referidas, es necesario ya que dependiendo de la calidad y pureza de cada una de ellas es que obtuvimos los resultados en los diferentes métodos.

Cuando analizamos los resultados obtenidos presentados en la tabla 3 notamos que existe cierta relación entre los índices determinados por un mismo método, pero tal como esperábamos hay ausencia de una completa correspondencia entre los resultados obtenidos por diferentes métodos. Cabe señalar que es muy importante el recordar las características propias de cada método de determinación, en base a ello notamos que el de Disolución-Acetilación carece de toda una serie de deficiencias presentes en los otros métodos, además es relativamente sencillo.

Conclusiones

1. Se determinaron y compararon los resultados de las determinaciones de la coloración en pulpas obtenidas del bagazo y de la madera, usando diferentes métodos de determinación y se comprobó la reproducibilidad de los mismos.
2. La eliminación de las deficiencias y la obtención de alta exactitud comparativa nos permite clasificar el método de determinación de la coloración de los "siropes" celulósicos como el más adecuado para determinación de la coloración en pulpas.
3. Recomendamos el método de determinación de brillantez de las pulpas para disolver, mediante la medición de la coloración de los "siropes" obtenidos por acetilación de la celulosa en recipiente adiabático determinando ésta después de su centrifugación.
4. Se corroboró por medio de los resultados obtenidos que como se presumía la celulosa que mejores características en brillantez y coloración presenta es la Digestión-Nítrica a partir del bagazo.

Reconocimiento

Expresamos por este medio nuestro agradecimiento a la cooperación brindada en este trabajo al compañero Olympo Junco y a los compañeros del Laboratorio de Pruebas Físico-Mecánicas de la celulosa, papel y cartón del Dpto. de Pulpa, Papel y Tableros del ICIDCA, vuestra ayuda resultó de gran valor para llevar a feliz término este trabajo.

Bibliografía

1. Celulosa y otros semiproductos de la industria del papel Gost 7690-66. Editorial "Standarts", Moscú, pág. 72, 1969.
2. Kostrov, Y. A., Triana C. J., Gómez I. F.: ICIDCA, "Sobre los Derivados de la Caña de Azúcar". Volumen 6, pág. 44, 1972.
3. Mitchell, J. A.: TAPPI, 40, No. 9, 713, 1957.
4. Malm, C., Barkey, K., May, D.: Ind. Eng. Chem. 49, 763, 1957.
5. Acetato de Celulosa para fibra de Acetato. Gost 12808-67, Editorial "Standarts", Moscú, pág. 16, 1967.
6. Control de fabricación de las fibras químicas. Editorial "Química", Moscú, pág. 68, 233, 241, 1967.
7. Triana, C. J., Kostrov, Y. A.: ICIDCA, "Sobre los derivados de la Caña de Azúcar. Volumen 8, pág. 14, 1974.
8. Stamm, A. J.: Surface properties of cellulosic materials. Wood Chemistry. Volumen 2, pág. 691, 1952.
9. Kostrov, Y. A., Triana, C. J.: Cellulose Chemistry and Technology. Volumen 8, pág. 125, 1974.