

UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS

FACULTAD DE QUÍMICA E INGENIERÍA QUÍMICA

E.A.P DE QUÍMICA

**Determinación de agua en colodion- Método de Karl
Fisher**

TESIS

para optar el título profesional de Químico

AUTOR

Elizabeth Norma Espinosa Descalzo

Lima-Peru

1993

DEDICO ESTE TRABAJO A :

La memoria de mi
Padre, mi Madre,
Mi Esposo y
Mis Hijos

TÍTULO DETERMINACION DE AGUA EN COLODION - METODO DE KARL FISHER

INDICE

	PAG. Nº
I MENSAJE	01
II INTRODUCCION	02
III ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS	03
1-EL COLODION Y LA PRODUCCION DE FIBRAS TEXTILES	05
2-METODO ACUAMETRICO DE KARL FISHER	05
2.1 GENERALIDADES	05
2.2 APLICACIONES	07
2.3 INTERFERENCIAS	08
2.4 MATERIALES Y REACTIVOS	10
2.5 DETECCION DEL AGUA	11
2.6 ESTANDARIZACION	13
2.7 PROCEDIMIENTOS GENERALES	17
2.8 EXACTITUD Y PRECISION	17
2.9 DETERMINACION DE AGUA EN COLODION	17
2.10 LIMITACIONES DEL METODO 2-7 PARA AGUA EN COLODION	20
IV CONCLUSIONES	22
V RESULTADOS EXPERIMENTALES	24
5.1 MATERIALES	24
5.2 REACTIVOS	24
5.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	25
5.3.1 OPERACIONES PRELIMINARES	25
5.3.2 ESTANDARIZACION DE LAS SOLUCIONES 2-7	26
5.3.3 DETERMINACION DE AGUA EN COLODION	27
5.3.4 DETERMINACION DE AGUA EN COLODION	28

AGRADECIMIENTO
MUY ESPECIAL A:
La Sra. Química Scila
Reátegui de Arteaga
Por su valioso tiempo
y dedicación.

TITULO: DETERMINACION DE AGUA EN COLODION - METODO DE KARL FISHER

INDICE

ITEM	PAG NO
I RESUMEN	01
II INTRODUCCION.....	03
III ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS.....	05
1-EL COLODION Y LA PRODUCCION DE FIBRAS TEXTILES.....	05
2-METODO ACUAMETRICO DE KARL FISHER.....	05
2.1 GENERALIDADES.....	05
2.2 APLICACIONES.....	07
2.3 INTERFERENCIAS.....	08
2.4 MATERIALES Y REACTIVOS.....	10
2.5 DETECCION DEL PUNTO FINAL.....	13
2.6 ESTANDARIZACION DEL REACTIVO KARL FISHER.....	13
2.7 PROCEDIMIENTOS GENERALES.....	15
2.8 EXACTITUD Y PRECISION.....	17
2.9 DETERMINACION DE AGUA EN COLODION.....	17
2.10 LIMITACIONES DEL METODO K-F PARA AGUA EN COLODION.....	20
IV PROPUESTA.....	22
V PARTE EXPERIMENTAL.....	24
5.1 MATERIALES.....	24
5.2 REACTIVOS.....	24
5.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	25
5.3.1 OPERACIONES PRELIMINARES.....	25
5.3.2 ESTANDARIZACION DE LAS SOLUCIONES K-F.....	26
5.3.3 DETERMINACION DE AGUA EN ACETONA.....	27
5.3.4 DETERMINACION DE AGUA EN COLODION (I).....	29

	5.3.5 DETERMINACION DE AGUA EN COLODION (II).....	31
VI	DISCUSION DE RESULTADOS.....	33
VII	CONCLUSIONES.....	38
VIII	RECOMENDACIONES.....	41
IX	APENDICE.....	43
X	GLOSARIO.....	51
XI	BIBLIOGRAFIA.....	53

I RESUMEN

En el presente trabajo se propone un método analítico para la determinación de agua en "colodión de acetato" que es una disolución de acetato de celulosa secundario en acetona, llamado así en la industria hilandera por su consistencia y apariencia similar al colodión de nitrocelulosa.

El colodión de acetato constituye un caso particular del método Karl Fisher: Las gotas reaccionan con metanol en medio ácido para dar acetales y agua.

La solución Karl Fisher recomendada es del tipo estabilizada (libre de metanol), determinándose el punto final en forma empírica por la técnica del punto muerto.

Debido a la consistencia altamente viscosa del colodión, se debe seguir con regularidad cuidadosamente la técnica propuesta para vencer el efecto de titulación. La mezcla solvente libre de metanol reacciona al momento de añadir la solución de agua y se forman los acetales. En consecuencia, es posible efectuar dos titulaciones sucesivas consecutivas de colodión sin pérdida de sensibilidad.

Las determinaciones a 4.5% de humedad tienen una derivada estándar de 0.024% con 13 grados de libertad (74 determinaciones). La reducción del tiempo de análisis por duplicación es notable, siendo necesario solo el 50% del tiempo actual, así como el ahorro anual de reactivos.

I RESUMEN

En el presente trabajo se propone un método analítico para la determinación de agua en "colodión de acetato"; que es una disolución de acetato de celulosa secundario en acetona, llamado así en la industria hilandera por su consistencia y apariencia similar al colodión de nitrocelulosa.

El colodión de acetato constituye un caso problemático del método Karl Fisher: Las cetonas reaccionan con metanol en medio ácido para dar acetales y agua.

La solución Karl Fisher recomendada es del tipo estabilizada (libre de metanol), determinándose el punto final en forma amperométrica por la técnica del punto muerto.

Dada la consistencia altamente viscosa del colodión, su manejo requiere seguir cuidadosamente la técnica propuesta para vacearla en el frasco de titulación. La mezcla solvente inhibe la reacción interferente mencionada y al reducir el tamaño de la muestra adecuadamente, es posible efectuar dos titulaciones sucesivas, con el mismo medio solvente, sin pérdida de sensibilidad.

Las determinaciones a 4.5% de humedad tienen una desviación estandar de 0.024% con 13 grados de libertad (14 determinaciones). La reducción del tiempo de análisis para determinaciones por duplicado es notable, siendo necesario solo el 61% del tiempo actual, así como el ahorro anual en reactivos

para 4 determinaciones semanales, es de \$5866,752, requiriéndose el 42.62% del costo de los reactivos que se usan actualmente.

II. INTRODUCCIÓN

El método propuesto modifica ventajosamente al actual; en precisión, tiempo y costo de reactivos.

En la manufactura de hilos de acetato de celulosa para la industria textil, el control del nivel de agua en el colodión es crítico, ya que la resistencia del hilo al rozamiento depende fundamentalmente de su humedad.

El objetivo del presente trabajo es contribuir a mejorar el control del nivel de humedad en el colodión, dando resultados más exactos y rápidos, así como simplificar las operaciones analíticas y reducir el costo en reactivos.

El método aplicado para determinar el agua en colodión es el de Karl Fisher (K-F). Dicho método y sus variantes permite determinar agua libre y agua de hidratación en la mayoría de sólidos y líquidos orgánicos(2). Seleccionando adecuadamente el tamaño de la muestra, la concentración del reactivo K-F, el medio solvente, y los equipos; éste resultará adecuado para la medida del agua en un amplio rango de concentraciones, desde partes por millón a agua como componente mayoritario(3).

La acetona; solvente del acetato de celulosa secundario en el colodión; figura entre los compuestos conocidos como prohibiciones para este método, debido a su reacción de condensación con el metanol, para dar acetales y agua (1,2,4,6).

II INTRODUCCION

En la manufactura de hilos de acetato de celulosa para la industria textil, el control del nivel de agua en el colodión es crítico, ya que la resistencia del hilo al rozamiento depende fundamentalmente de su humedad.

El objetivo del presente trabajo es contribuir a mejorar el control del nivel de humedad en el colodión, dando resultados mas confiables y rápidos, asi como simplificar las operaciones analíticas y reducir el costo en reactivos.

El método aplicado para determinar el agua en colodión es el de Karl Fisher (K-F). Dicho método y sus variantes permite determinar agua libre y agua de hidratación en la mayoría de sólidos y líquidos orgánicos(2). Seleccionando adecuadamente el tamaño de la muestra, la concentración del reactivo K-F, el medio solvente, y los equipos; éste resultará adecuado para la medida del agua en un amplio rango de concentraciones, desde partes por millón a agua como componente mayoritario(6).

La acetona; solvente del acetato de celulosa secundario en el colodión; figura entre los compuestos conocidos como problemáticos para este método, debido a su reacción de condensación con el metanol, para dar acetales y agua (1,2,4,6).

El método aplicado actualmente(1), tiene una variabilidad considerable, y baja confiabilidad debido a que la determinación del punto final es visual; además, por el tiempo de análisis y su costo en reactivos, resulta abrumador para ser aplicado en forma rutinaria. Se tiene referencia de la variabilidad del método con punto final electrométrico(1); éste último presenta una desviación estandar de 0.080% sobre 20 determinaciones, a un nivel de 4.58% de agua, por lo cual, en base a dicho método, se propone una serie de modificaciones, que van desde la toma de muestras, forma de vacearlas en el recipiente de titulación, medio solvente, y solución K-F.

III ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

Se dá el nombre de colodión a una disolución de acetato de celulosa secundario en acetona que por extrusión del mismo se obtienen fibras textiles (Acetato).

Su aplicación en hilatura involucra controles muy exigentes del proceso, ya que las propiedades del hilo varían notablemente si no se mantienen los parámetros de trabajo dentro de los rangos establecidos. Uno de ellos es el control del nivel de humedad del colodión. Dicha humedad, se debe al agua contenida en la acetona recuperada durante el proceso de extrusión, la cual es usada en una determinada cantidad con acetona virgen para la preparación de las cargas del colodión.

El contenido de agua en el colodión debe mantenerse por debajo del 5%, ya que, si es superior, el hilo resultará débil, con baja resistencia al rozamiento, dando origen a la formación de filamentos rotos ("PELUSA").

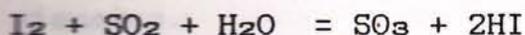
El agua en el colodión es determinada por el método acuamétrico de Karl Fisher (1).

2. METODO ACUAMETRICO DE KARL FISHER

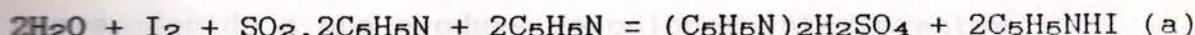
2.1 GENERALIDADES

En 1935, Karl Fisher (2) propuso un método acuamétrico que se ha hecho clásico, por su versatilidad y rapidez. Se basa en la

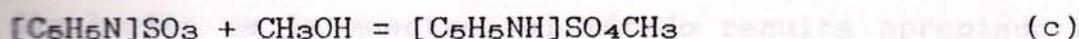
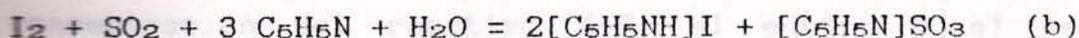
reacción entre iodo (I_2) y anhídrido sulfuroso (SO_2), en presencia de agua:



Fisher incluyó la mezcla piridina-metanol como un buen solvente para su reactivo y aplicó el método para la determinación de agua en sustancias orgánicas líquidas. La siguiente ecuación justifica su propuesta :



Esta fué modificada en 1939 , por los investigadores Smith, Bryant, y Mitchell (3), quienes describen el curso de la reacción en dos etapas:



Cada etapa fué justificada trabajando soluciones concentradas (3) y aislando los intermedios cristalinos, los cuales se identificaron por cristalografía óptica.

El método clásico entonces es una titulación volumétrica del agua contenida en una muestra solubilizada en metanol anhidro, con una solución de Iodo y anhídrido sulfuroso, presentes como compuestos de adición con la piridina en medio metanólico. La reacción global es la siguiente:



Sulfato de metilpiridonio

La aparición del primer exceso de I_2 (color ámbar) determina el punto final y todos los autores coinciden en señalar que dicho punto es mejor detectado electrométricamente que por medios visuales.

Actualmente, se ha mejorado el reactivo Karl Fisher (K-F), con diversas variantes en los solventes (2). Así, el metanol se ha sustituido por metilcellosolve (monometiléter del glicol) (4), dando un reactivo K-F más estable y versátil en sus aplicaciones, ya que, el alcohol metílico es un solvente indeseable en algunos casos, debido a que produce reacciones interferentes.

La piridina se mantiene en la mayoría de reactivos comerciales, con algunas excepciones como el "Hydranal Composite - 5k", en el que se ha sustituido por otras aminas (5).

Seleccionando adecuadamente el tamaño de la muestra, la concentración del reactivo K-F, el equipo y el medio de disolución de la muestra, el método resulta apropiado para la determinación de agua en un amplio rango de concentraciones, que va, desde partes por millón hasta agua pura (6).

2.2 APLICACIONES

En forma práctica, se ha subdividido sus aplicaciones en dos secciones (6) :

2.2.1 Compuestos orgánicos e inorgánicos, en los cuales el agua puede ser determinada directamente, y

2.2.2 Compuestos en los que el agua no puede ser directamente determinada, pudiéndose eliminar las interferencias con reacciones químicas adecuadas o por otras modificaciones del

procedimiento. Este es el caso de la titulación K-F en presencia de cetonas, como se verá en 2.3

En el apéndice I se incluye aplicaciones generales del método K-F (6).

2.3 INTERFERENCIAS

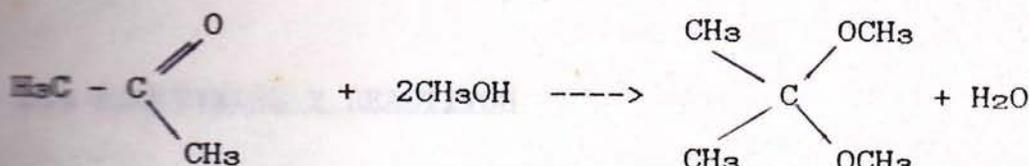
Ya que el método depende de las reacciones de oxidación-reducción del I_2 y del SO_2 , las sustancias que pueden ser oxidadas por el I_2 , ó reducidas por iones Ioduro (I^-), interfieren el análisis. Igualmente, las que oxiden al SO_2 (2,6) y las que den reacciones de condensación con el medio del reactivo K-F. Así, se puede mencionar:

- Aldehidos y cetonas activas.
- Aminas fuertes.
- Amoniaco.
- Sales Férricas.
- Derivados de la hidrazina.
- Sales de hidroxilamina.
- Mercaptanos.
- Metilato de sodio.
- Acido sulfúrico.
- Tioácidos.
- Tioúrea.

Asimismo; siendo el colodión una disolución en acetona, no puede titularse por el método clásico K-F usando metanol como medio solvente de la muestra, por dos razones críticas:

- a) FORMACION DE ACETALES Y AGUA

Las cetonas activas (acetona y otras) reaccionan con metanol en medio ácido:



ACETONA

METANOL

ACETAL

AGUA

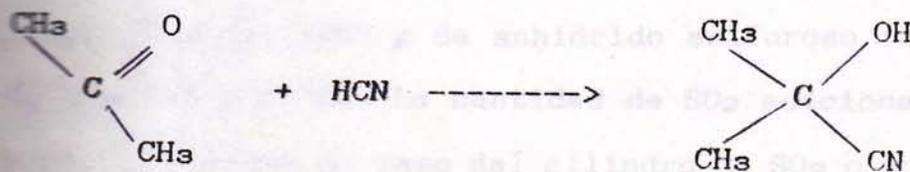
(MeOH)

-b) El acetato de celulosa es insoluble en metanol, sólo puede disolverse en presencia de metanol como componente minoritario de mezclas disolventes como cloruro de metileno - MeOH, cloruro de propileno - MeOH, piridina - MeOH, etc. (1,7).

El caso de la titulación K-F en presencia de grupos carbonilos ha sido investigado por diversos autores (2,4,5,6). Quienes han propuesto lo siguiente para eliminar su interferencia:

a) BLOQUEO DEL GRUPO CARBONILO

Transformando el aldehído o cetona en cianhidrina, reacción que se produce sin liberación de agua (8).



ACIDO CIANHIDRICO

b) Empleando reactivos K-F modificados y usando piridina y otros solventes como medio, en lugar del metanol; tales como mezclas etilenglicol - piridina (4+1) (4), y piridina - metanol (17+3) (1).

2.4 MATERIALES Y REACTIVOS

2.4.1 MATERIALES

El recipiente de reacción, así como las buretas, debe mantenerse completamente anhidro, mediante cierre hermético; válvulas cuyos extremos contengan deshidratantes adecuados, y, eventualmente, el flujo de un gas inerte anhidro.

2.4.2 REACTIVOS

Los reactivos K-F pueden ser de uno o dos componentes.

DE UN SOLO COMPONENTE : Son los más usados y su composición es la siguiente (6):

(a) REACTIVO K-F EN SOLUCIÓN METANOLICA (Título, 1 ml = 6 mg de H₂O)

Por cada litro de solución, disolver 133 ± 1g de I₂ resublimado en 425 ± 5 ml de piridina (Py), en un frasco limpio y seco, con tapa esmerilada.

Adicionar 425 ± 5 ml de metanol (MeOH) anhidro.

Enfriar la mezcla en un baño de hielo por debajo de 4°C.

Burbujear 102-105 g de anhídrido sulfuroso (SO₂) gaseoso en la mezcla enfriada. La cantidad de SO₂ adicionada se determina por la reducción de peso del cilindro de SO₂ o por el incremento de volumen de la mezcla (≈70 ml.). Alternativamente adicionar

aproximadamente 70 ml. de SO₂ líquido fresco en pequeños incrementos, mezclar bien y dejar reposar por lo menos 12 horas antes de usar.

(b) REACTIVO K-F EN METILCELOSOLVE (Eter monometílico del etilenglicol) (Título, 1 ml = 6 mg de H₂O).

Por cada litro de solución, disolver 133 ± 1 g de I₂ resublimado en 425 ± 5 ml de piridina, en un frasco limpio y seco, con tapa esmerilada. Adicionar 425 ± 5 ml de metilcellosolve. Enfriar la mezcla en un baño de hielo por debajo de 4°C. Burbujear 102-105 g de anhídrido sulfuroso (SO₂) gaseoso en la mezcla enfriada. La cantidad de SO₂ adicionada se determina por la reducción de peso del cilindro de SO₂ o por el incremento de volumen de la mezcla (≈70 ml.).

Alternativamente, adicionar aproximadamente 70 ml. de SO₂ líquido fresco en pequeños incrementos, mezclar bien y dejar reposar por lo menos 12 horas antes de usar.

REACTIVO K-F DE DOS COMPONENTES : Es recomendado para largos periodos de almacenaje, por su mayor estabilidad. Sus componentes son SO₂ en piridina, y I₂ en metanol, que se mezclan antes de su uso. Por lo general, tienen dos concentraciones: 4-5 mg H₂O/ml y de 2-3 mg de H₂O/ml.

METANOL ESTANDARD (1ml = 1mg de H₂O)

Esta solución puede ser almacenada convenientemente en un frasco con tapa de caucho. Las porciones se extraen con una jeringa hipodérmica (6).

TARTRATO DE SODIO DIHIDRATADO

Es una sal hidratada muy estable, que en condiciones normales, no se decompone ni absorbe humedad, y contiene teóricamente 15.66% de H₂O. Es conveniente conservarla en un desecador sobre ácido sulfúrico al 60% (5).

El tartrato se muele finamente y se almacena en un pesafiltros con tapa esmerilada. Si hubieran dudas sobre su contenido de agua, secar 2-3 g. en un horno a $155 \pm 5^\circ\text{C}$ hasta peso constante (= 4 horas) (6).

SOLVENTES (6):

- Eter monometílico del etilenglicol, con 0.1% máximo de H₂O.
- Metanol, máximo 0.15% de H₂O.
- Piridina, máximo 0.1% de H₂O.
- Etilenglicol, destilado.

Otros, que son de uso específico, tal como cloroformo, ácido salicílico, etc.

SECADO DE SOLVENTES

Es recomendable secar los solventes, debido a su normal higroscopicidad.

Se indican tres métodos (6):

- (a) Destilación de metanol en presencia de magnesio, para reducir la humedad a 0.005%.
- (b) Destilación azeotrópica usando benceno, para reducir la humedad a 0.05%. Agregar 1 volúmen de benceno a 19 volúmenes de piridina, o cellosolve, y destilar. Descartar los primeros mililitros ($\approx 5\%$) y usar el 95% residual.
- (c) **TAMICES MOLECULARES** Los solventes, con excepción del metanol (MeOH), pueden secarse hasta 0.05% de agua pasando por una

columna de tamiz molecular, usando 10 partes solventes por 1 de tamiz molecular.

2.5 DETECCIÓN DEL PUNTO FINAL

Puede ser visual, pasando de amarillo claro a ámbar, estable por lo menos 30 segundos; pero la detección electrométrica del punto final es mas exacta y reproducible (6). En caso de sustancias coloreadas es indispensable un sistema electrométrico.

Usualmente, el punto final es determinado por amperometría, bajo la técnica del punto muerto(6,9) (Apéndice II).

Actualmente se cuenta con muchos modelos de equipos comerciales de titulación K-F con sistemas de detección del punto final que terminan automáticamente la titulación.

2.6 ESTANDARIZACION DEL REACTIVO KARL FISHER

La valoración del reactivo K-F debe realizarse periódicamente, ya que, por el contacto con la humedad atmosférica, su título va disminuyendo. Se puede estandarizar visual o electrométricamente, usando agua, tartrato de sodio dihidratado o metanol standard.

Se dá los siguientes procedimientos amperométricos, a modo de ilustración (6):

2.6.1 Colocar de 25-50 ml de metanol en un recipiente de titulación limpio y seco, con su respectiva barra magnética. Cerrar con la tapa de sello hermético, donde van insertados los electrodos, terminales de buretas y agujero de inserción de muestras con su respectivo tapón. Ajustar el agitador magnético a una velocidad adecuada para evitar salpicaduras y homogenizar

en forma efectiva. Titular con el reactivo K-F hasta eliminar la humedad del medio, y llevar a cero el contador de la bureta.

2.6.2. Transferir el estandar seleccionado al metanol pretitulado, de acuerdo con la tabla que sigue (6):

SOL. K-F FACTOR ----- mgH ₂ O/ml	PATRONES		
	AGUA, g.	TARTRATO DE SODIO DIHIDRATADO, g.	METANOL ESTANDAR, ml.
0.5	0.01-0.02	0.1 - 0.15	10 - 20
1.0	0.03-0.05	0.2 - 0.3	30 - 50
3.0	0.09-0.15	0.6 - 0.9	— —
6.0	0.18-0.30	1.1 - 1.9	— —

Pesar el agua destilada con aproximación a 0.0001g, con un dispositivo adecuado de pesado (jeringa hipodérmica, frasco gotero, etc.). Transferir el tartrato de sodio en una navecilla seca que pase por el agujero de ingreso de muestras.

Igualmente; el metanol standard se tomará con jeringa hipodérmica de capacidad adecuada.

2.6.3 Finalmente, titular con el reactivo K-F hasta el punto final.

2.6.4 CALCULOS

Calcular el título del reactivo K-F expresado en mg de H₂O/ml, como sigue, según el patrón primario usado(6):

Para agua como patrón => $F = 1000 G/A$.

Para agua en metanol std => $F = DE/A$.

Para tartrato de sodio => $F = (156.6 \times C)/A$.

Donde:

G = gramos de agua destilada o desmineralizada, usados.

C = gramos de tartrato de sodio dihidratado usados.

A = ml. de reactivo K-F requeridos para titulación del estandar.

D = ml. de metanol estandar requeridos.

E = mg. de H₂O/ml. en el metanol estandar.

2.7 PROCEDIMIENTOS GENERALES ESTANDAR. SEGUN ASTM E203-64

2.7.1 PARA MATERIALES SOLUBLES EN EL MEDIO, YA SEAN LIQUIDOS O SOLIDOS

Las indicaciones dadas para la valoración (2.6.1 - 2.6.3), son igualmente aplicables en este caso. El tamaño de la muestra deberá determinarse considerando que, usualmente tendrá de 20-300 mg. de agua.

CALCULOS.-El contenido de agua de la muestra será:

$$H_2O, \% = [(AF \times 0.001)/W] \times 100$$

Siendo:

A = ml. de K-F requeridos para titular la muestra.

F = Titulo de solución en mg. de H₂O/ml.

W = Peso de la muestra en gramos.

2.7.2 PARA MATERIALES SOLIDOS INSOLUBLES EN EL MEDIO DE**TITULACION**

Se puede aplicar una de las siguientes modificaciones:

Titular la humedad de una porción de la muestra directamente, o después de agitar, y dejar reposar, tomar una alícuota del sobrenadante y titularla.

PROCEDIMIENTO

Dejar la muestra en un recipiente de titulación limpio y seco, adicionar 25-50 ml. del solvente seleccionado, medido exactamente, y tapar el frasco. Extraer el agua por agitación con agitador magnético por 15 minutos o mas, o entibiar, si fuera necesario. Titular la muestra a temperatura ambiente con el reactivo K-F y también correr un blanco con el mismo volumen de solvente.

CALCULOS

a) Para el primer caso, el contenido de agua en la muestra será:

$$\text{H}_2\text{O, \%} = \frac{[(A-B) F \times 0.001] \times 100}{W}$$

Donde:

A = ml. de reactivo K-F requeridos para titular la muestra + solvente.

B = ml. de reactivo K-F requeridos para titular el blanco o solvente.

W = Gramos de muestra.

F = Título del K-F, mg. de H₂O/ml.

b) Para la titulación de una alícuota del sobrenadante, el contenido de agua en la muestra se dará por:

$$\text{H}_2\text{O}, \% = \frac{[(A-B) F \times 0.001] \times 100 \times R}{W}$$

Donde:

A = ml. de K-F requeridos para titular la alícuota de muestra y solvente.

B = ml. de K-F requeridos para titular el solvente.

R = Factor de alícuota.

W = peso de la muestra.

F = factor de la sol. K-F, mg. de H₂O/ml.

2.8 EXACTITUD Y PRECISION

La sensibilidad, así como la precisión y exactitud dependen de varios factores, por ejemplo, concentración del reactivo K-F, técnica de titulación, equipos, cantidad de agua titulada y la naturaleza del material en análisis(6).

2.9 DETERMINACION DE AGUA EN COLODION

El método(1) que se detalla a continuación es una técnica estandar aplicada en todos los laboratorios de una empresa transnacional dedicada a la producción industrial de fibras de acetato de celulosa.

2.9.1 SUMARIO

Una muestra de colodión es agitada con la mezcla cloruro de metileno - metanol ó Py-MeOH, y titulada con el reactivo K-F. El punto final es considerado al aparecer el primer exceso de I₂ detectado visual o electrométricamente. El reactivo es estandarizado por titulación de una cantidad conocida de agua.

Se calcula el porcentaje de agua a partir del peso de muestra, el título del reactivo, y el porcentaje de sólidos en el colodión.

2.9.2 APARATOS

-Titulador Karl Fisher equipado con agitador magnético, electrodo y sistema medidor, para el método amperométrico. Una bureta de 25-30 ml. conectada a un reservorio de vidrio ámbar.

-Pipeta automática de 25 ml., adecuadamente protegida contra humedad y CO₂ atmosférico.

-Erlenmeyers de 125 ml., con tapa de vidrio esmerilado, para titulación visual, o recipientes de titulación para determinación electrométrica.

-Tubo colapsible de aluminio para la toma de muestras.

2.9.3 REACTIVOS

Reactivo Karl Fisher, Fisher scientific company o equivalente.

Debe ser estandarizado diariamente.

Cloruro de metileno-MeOH ó Py-MeOH en proporción 17:3 %v/v.

2.9.4 PROCEDIMIENTO

A. ESTANDARIZACION DEL REACTIVO K-F

1. Pesar por diferencia de 0.10 a 0.15g. de agua destilada, empleando un frasco gotero, con aproximación a 0.1mg. en dos erlenmeyers limpios y secos.

2. Con la pipeta automática adicionar 25ml. de la mezcla solvente Py-MeOH a los dos erlenmeyers anteriores.

3. Colocar 25ml. del solvente en otros dos erlenmeyers de 125ml. limpios y secos, para que sirvan de blancos.

4. Titular la humedad de cada recipiente al punto final electrométrico.

5. Leer la bureta con aprox. a 0.05ml.

6. De la misma forma, titular los blancos.

B. ANALISIS DE LA MUESTRA

1. Pesar por diferencia de 2.5-3g. de colodión, con aprox. al 0.1mg., contenido en un tubo colapsible de aluminio. Recibir en un erlenmayer de 125 ml., limpio y seco o en un recipiente para titulación electrométrica, igualmente seco. Tapar.

2. Adicionar 25ml. de la mezcla Py-MeOH con la pipeta automática.

3. Colocar el recipiente conteniendo la muestra sobre un agitador mecánico y agitar por 10-20 minutos, hasta que la muestra se disuelva.

4. Titular al mismo punto final que en la estandarización y registrar el volúmen de K-F con aprox. a 0.05ml.

2.9.5 CALCULOS

A. ESTANDARIZACION DEL REACTIVO K-F

$$F = \frac{W}{A - B}$$

Siendo:

F = Título del reactivo K-F en gramos de H₂O/ml.

W = Gramos de agua (Patrón).

B = ml. de K-F requeridos para titular el solvente blanco.

A = ml. de K-F requeridos para titular el solvente y el agua.

B. CALCULOS DE LA HUMEDAD DE LA MUESTRA

$$\text{H}_2\text{O, \%} = \frac{(A_1 - B) \times F \times 100}{S}$$

Siendo:

A_1 = ml. de reactivo K-F requeridos para titular la muestra y el solvente.

B = ml. de reactivo K-F requeridos para titular el blanco.

S = Peso de la muestra en gramos.

2.9.6 PRECISION

Para el método amperométrico, los análisis a 4.58% de agua, tienen una desviación estandar de $\pm 0.080\%$, con 19 grados de libertad (20 determinaciones).

2.10 LIMITACIONES DEL METODO K-F PARA AGUA EN COLODION

El método detallado en 2.9, resulta sumamente tedioso para aplicarse en forma rutinaria, así como de baja reproducibilidad, ya que es visual, y de muy alto costo en personal y reactivos. Por lo que, se decidió efectuar una serie de modificaciones con el fin de mejorar el control del nivel de humedad en el colodión, con determinaciones más confiables, frecuentes y rápidas, empleando el titulador automático K-F, que hasta el momento, no se había podido utilizar para agua en colodión, debido a las siguientes dificultades:

a) El colodión es sumamente viscoso, por ello, forma hilos continuos, que se mantienen adheridos a la boquilla de los tubos de muestreo, dificultando el vaciado directo de las muestras en el frasco del titulador.

La demora en la evacuación de la muestra, es notablemente perjudicial, ya que, por un lado, ingresa humedad al medio solvente y por otro, se pierde acetona del colodión.

La distancia de la boquilla del tubo, al nivel del solvente, es excesiva, provocando salpicaduras, al caer la muestra.

Al accionar el agitador magnético, estando el electrodo de platino introducido en el medio, el colodión tiende a envolverse en torno al cuerpo de dicho electrodo, demorando excesivamente en disolverse (2-3 horas).

Por tales razones, solo se venía aplicando el método visual, resolviendo la muestra en un erlenmayer de 125 ml., agitando manualmente (por 20 minutos) y titulando con solución K-F hasta puntos finales visuales, menos confiables que los electroquímicos.

IV PROPUESTA

Teniendo en cuenta las limitaciones del método K-F para agua en colodión, indicadas en la sección III-2.10 planteo una modificación del mismo, la cual estará centrada en lo siguiente:

A. TEMA DE MUESTRAS

La muestra de planta se tomará en frascos de vidrio de 250ml., de boca angosta($\approx 1.5-2.0$ cms. de diámetro); usándose una hipodérmica descartable de 2ml., sin aguja, para vacear la muestra en el frasco de titulación.

B. MEDIO SOLVENTE

Mezcla piridina-glicol(17:3); en 40ml. de dicha mezcla, pre-deshidratada, se adicionará $\approx 1g.$ de muestra, pesada con aproximación al 0.1mg.

C. ESTANDARIZACION DE REACTIVO K-F

En medio glicólico con agua destilada como patrón.

D. REACTIVO K-F

Del tipo estabilizado, libre de MeOH, preparado con metilcellosolve de título $\approx 5mg.$ de $H_2O/ml.$

II. PUNTO FINAL

Se determinará amperométricamente, por la técnica del "punto muerto".

V. PARTE EXPERIMENTAL

En la sección siguiente se detalla los materiales, reactivos y procedimientos experimentales en orden cronológico. Primero se probó la titulación de agua en mezclas acetona-agua, con diferentes medios y soluciones K-F; seguidamente, pruebas con emulsión de baja viscosidad (19% sólidos), y al final, con emulsión para hilatura (\approx 26% sólidos).

V PARTE EXPERIMENTAL

5.1 MATERIALES

1. Equipo titulador automático K-F, modelo KF-4A (Apéndice III).
2. Balanza analítica electromecánica Metler modelo H-15.
3. 6 frascos de muestreo de vidrio pyrex, 250ml. de capacidad, con tapa esmerilada y de boca angosta (2.0 cms. de diámetro interno).
4. Hipodérmica descartable de 2ml., diámetro externo = 1cm.; boquilla de salida = 1.2mm. 0 interno.
5. Hipodérmica descartable de 2ml., diámetro externo = 1 cm.; boquilla de salida recortada, 0 interno = 2mm.
6. Frasco gotero de vidrio, capacidad \approx 20ml., de cierre hermético.
7. Probeta graduada de 50ml.

5.2 REACTIVOS

1. Solución K-F estabilizada, marca Fisher, catálogo SK3-1 certificada, título \approx 1ml. \approx 5mg. H₂O.
Composición: Py, I₂, SO₂ en éter monometílico del etilenglicol.
2. Solución K-F preparada en el laboratorio, con Py, I₂, SO₂, MeOH y éter monoetílico del etilenglicol.

3. Solución K-F metanólica, marca Riedel de Hæn, título =ml. = 4mg. de agua.
4. Tartrato de sodio dihidratado Q,P marca Riedel de Hæn y agua destilada.
5. Piridina marca Fisher, certificada ACS, catálogo P-368-1
6. Metanol absoluto, marca Fisher, certificado ACS.
7. Etilenglicol a granel, marca Union Carbide (U.S.A.).
8. Eter monoetílico del etilenglicol o cellosolve solvente, grado técnico marca Oxiteno (Brasil).
9. Acetona, marca Union Carbide (U.S.A.).
10. Acetato de celulosa secundario tipo H, producido por Hoechst-Celanese (U.S.A.).
11. Otros solventes probados: Cloruro de metileno.

5.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

5.3.1 OPERACIONES PRELIMINARES

1. Destilación de los solventes Py, glicol, cellosolve solvent, según ASTM-E 203-64.
2. Preparación de solución K-F con eter monoetílico del etilenglicol (cellosolve solvent) en sustitución del eter monometílico del etilenglicol por no disponer de este último. Debido a su menor polaridad, se tuvo que adicionar 8% v/v. de metanol a la presente solución K-F, para evitar la cristalización de sales en la misma.
3. Preparación de las muestras siguientes:
-Acetona con 0.53% w/w en agua.

-Colodión con 19.5% en acetato de celulosa, y un contenido estimado de 1.30% de agua, teniendo en cuenta el agua de cada componente (acetona y acetato de celulosa).

-Colodión con 26% de sólidos y 4.5% de agua.

4. Pruebas de solubilidad de colodión en diferentes mezclas solventes: Py/Gly (17:3) Py:MeOH (17:3); Py,cellosolve:Gly (20:10:10) y (15:10:10), y cloruro de metileno:MeOH (17:3).

5.3.2 ESTANDARIZACION DE LAS SOLUCIONES K-F

PATRONES

-Las soluciones K-F estabilizada Fisher (SK3-1) y la preparada en laboratorio (KF-LAB.) se estandarizaron empleando agua destilada como patrón según ASTM E203-64 (véase parte teórica 2.6), debido a su título mas alto, a diferencia de la solución metanólica Riedel de Häen (K-F, MeOH) para la cual se usó tartrato de sodio dihidratado (2.6).

SOLVENTES COMO MEDIO: Metanol y glicol destilado.

FRECUENCIA DE VALORACION: Diaria.

CONDICIONES DE TRABAJO DEL ACUOMETRO: (Véase apéndice III).

- Selector de tiempo (Time Delay) = 30 segundos.
- Velocidad de adición del reactivo (Titration Rate) = 5.
- Control de sensibilidad electrónica del punto final (Sensitivity Control) = 5.
- Nivel de corriente al punto final (Endpoint Adjust) = 5.
- Voltaje de polarización (Polarizing Voltage) = 3.
- Corriente prefijada para ajuste de la sensibilidad = 40 microamperios.
- Velocidad del agitador magnético = 4-6.

Las valoraciones se efectuaron por duplicado, usando el mismo medio anhidro para ambas titulaciones, en forma sucesiva.

TABLA Nº 1 : Resultados de la valoración de soluciones K-F, en diferentes días.

TIPO DE SOLUCION K-F	MEDIO SOLVENTE	PATRON	T=mg.de H ₂ O/ml.	OBSERVACIONES
SK3 - 1	Metanol	Agua dest.	(4.20,4.17), (3.44,3.47)	Estabilizada:
	Glicol	Agua dest.	(4.26,4.29), (4.46,4.40)	
KF-LAB*	Metanol	Agua dest.	(6.06,6.16), (4.82,4.81)	Recien Preparada
	Glicol	Agua dest.	(6.07,6.10), (4.68,4.70)	
KF-MeOH	Metanol	Tartrato	(2.93,3.13), (3.81,3.79)	
	Glicol	Disódico	(3.55,3.53)	

5.3.3 DETERMINACION DE AGUA EN ACETONA

MUESTRA: Acetona con aprox. 0.53% de agua.

CONDICIONES DE TRABAJO DEL ACUOMETRO: Las mismas que para la valoración en todas las pruebas.

PROCEDIMIENTO: En probeta limpia y seca, se tomó 40 ml. de la mezcla solvente usada en cada prueba, vertiéndola en el recipiente de titulación.

-Se tituló la humedad del solvente con el reactivo K-F respectivo.

Las muestras, en frasco gotero, se pesaron por diferencia, ingresando al solvente anhidro por el orificio de pase de muestras de la tapa.

Finalmente, se tituló la humedad de la muestra.

La siguiente tabla resume las condiciones y resultados de estas pruebas.

Tabla No 2 : Determinación de agua en acetona ($H_2O \approx 0.53\%$)

PRUEBA	A - 1	A - 2	A - 3
TITULANTE	K-F-LAB(*)	KF MeOH. (RIEDEL)	K-F MeOH (RIEDEL)
MEDO SOLVENTE	PY:CELOSOLVE GLY(15:10:10)	PY:CELOSOLVE GLY(15:10:10)	PY : GLY (17:3)
VALORES OBTENIDOS EN H_2O	1) 0.54 2) 0.59 3) 0.55 4) 0.60 5) 0.53 6) 0.54 7) 0.57 -----	1) 0.54 2) 0.48 3) 0.51 4) 0.52 5) 0.53 6) 0.61 ----- -----	1) 0.51 2) 0.60 3) 0.47 4) 0.47 5) 0.49 6) 0.47 7) 0.51 8) 0.48
RESULTADO	$\bar{X} = 0.56$	$\bar{X} = 0.55$	$\bar{X} = 0.50$
DESVIACION ESTANDAR	D = 0.027	D = 0.089	D = 0.044

(*) Solución K-F preparada en laboratorio con $I_2=133g.$,
 $Py=45ml.$, cellosolve o éter monoetílico del etilenglicol= $425ml.$,
 $MeOH=5ml.$

CONSIDERACIONES : Se descartó algunos valores de las pruebas A-1
y A-2, debido a que se observó, que al llenar la bureta con
reactivo K-F ingresaba aire húmedo a la línea de conexión del

reservorio a la bureta, y de ahí, al recipiente de titulación, dando resultados elevados. Por esto, se efectuó un cambio en la disposición de las líneas mencionadas, que estaban empotradas en el equipo, dejándolas visibles, para poder controlar y evitar la presencia de aire en ellas.

5.3.4 DETERMINACION DE AGUA EN COLODION (I)

MUESTRA : Acetato de celulosa 19.5%, $H_2O \approx 1.30\%$, acetona=79.20%

CONDICIONES DE TRABAJO DEL ACUOMETRO : Las mismas que para la valoración en todas las pruebas.

PROCEDIMIENTO :

-Sobre 40 ml. de la mezcla solvente pre-titulados con la respectiva solución K-F, se agregó alrededor de 1 g. de colodión, pesado con aproximación al 0.1 mg., con una hipodérmica descartable de 2 ml.

-Al vacear la muestra, el agitador magnético debe estar desconectado, pero con la velocidad pre-fijada. Así, al introducir la hipodérmica se corta el hilo de colodión accionando el agitador magnético.

Se tapa rápidamente el recipiente y se pesa de inmediato la hipodérmica de muestreo.

Se agita hasta disolver completamente la masa de colodión.

La tabla nº 3 resume las condiciones y resultados de este grupo de pruebas.

Tabla 3 : Determinación de agua en colodión (19.5% sólidos,

MUESTRA	B - 1	B - 2	B - 3
DESOLVANTE	K-F-LAB	KF MeOH.	K-F MeOH
MIXTO SOLV. RESPIRACION	PY: CELL: GLY (20:10:10)	PY: CELL: GLY (15:10:10)	PY : MeOH (17:3)
VALORES OBTENIDOS EN H_2O	1) 1.55 2) 1.68 3) 1.88 4) 1.59 5) 1.62 6) 1.36 7) 1.41	1) 2.47 2) 3.13 ----- ----- ----- ----- -----	1) 1.66 2) 1.46 3) 1.50 4) 1.51 5) 1.50 6) 1.60 7) 1.52
PROMEDIO	$\bar{X} = 1.58$	-----	$\bar{X} = 1.54$
DESVIACION ESTANDARD	D = 0.173	-----	D = 0.069

RESERVACIONES:

1. El vaciado de las muestras fué sumamente difícil en la prueba B-1 ya que se quedaba adherido el colodión a la hipodérmica, y/o a las paredes del recipiente o al electrodo. Se debe presionar fuertemente el émbolo de la hipodérmica y de inmediato, conectar el agitador magnético en velocidad 4-5; luego retirar rápidamente la hipodérmica, tapar el frasco y pesar. Así se hizo desde la determinación nº 6 de B-1.

2. El tiempo de disolución de la muestra fué muy prolongado en B-1, y aún más en B-2, por lo que se suspendió la segunda prueba, por no ser de utilidad práctica (≈ 2 horas).

5.3.5 DETERMINACION DE AGUA EN COLODION (II)

MUESTRA: Acetato de celulosa 26%, acetona 69.5%, agua \approx 4.5%

CONDICIONES DE OPERACION DEL ACUOMETRO : Las mismas que para la valoración.

TOMA Y VACEADO DE MUESTRAS : Igual que en B-3 (ver 5.3.4)

La tabla n^o4 resume las condiciones y datos experimentales de esta serie de pruebas

TABLA N^o 4 : Determinación de agua en colodión (26% Sólidos, H₂O \approx 4.5%).

PRUEBA	C - 1	D - 1	D - 2	
TITULANTE	K-F-MeOH	KF SK3-1 (FISHER)	K-F SK3-1 (FISHER)	
MEDIO SOLV. PROPORCION	(*)CM-MeOH (17:3)	PY: GLYCOL (17:3)	PY : MeOH (17:3)	
TIEMPO DISO- LUC.MUESTRAS	20 MINUTOS (PROMEDIO)	25 MINUTOS (PROMEDIO)	25 MINUTOS (PROMEDIO)	
VALORES OBTENIDOS EN %H ₂ O	1) 6.06 (*) 2) 6.76 (*) 3) 7.78 (*) ---- ---- ---- ----	1)4.38 8)4.36 2)4.36 9)4.41 3)4.42 10)4.39 4)4.37 11)4.40 5)4.39 12)4.43 6)4.40 13)4.39 7)4.44 14)4.41	1) 4.37 2) 4.40 3) 4.35 4) 4.39 5) 4.46 6) 4.37 7) 4.43	8) 4.37 9) 4.39 10) 4.39 11) 4.35 12) 4.45 13) 4.35 14) 4.44
PROMEDIO	-----	$\bar{X} = 4.396 \approx 4.40$	$\bar{X} = 4.393 \approx 4.39$	
DESVIACION ESTANDARD	-----	D = 0.0244	D = 0.0377	

* CM: CLORURO DE METILENO

OBSERVACIONES :

1) La prueba C-1 se eliminó(*) debido a que el cloruro de metileno afectaba el neopreno de la tapa, hinchándolo y expulsando el tapón del orificio de ingreso de muestras durante la titulación; lo cual dió lugar a resultados muy altos (humedad ambiental) requiriéndose otro material como inserto.

2) Los tiempos de disolución y resultados de las pruebas D-1 y D-2 son bastante satisfactorios para los fines del presente trabajo.

El método propuesto es una titulación de ≈ 1 g. de colodión en medio Py=gly (17:3), con solución K-F estabilizada tipo SK3-1, debido a su mayor reproducibilidad, bajo costo y uso de un reactivo mas estable.

-Al rellenar la bureta, se debe separar los conectores que unen las líneas de K-F de la misma al recipiente de titulación, para conectarla al reservorio, ingresando una cantidad indefinida de aire húmedo a ambos extremos. Así, cuando entra en operación la bureta, el contador comienza a correr y en la línea hay aire y solución K-F de menor título, las cuales son "consideradas" como reactivo, produciéndose el error de "Backlash" (2).

-Igualmente, la longitud de la línea de la bureta al recipiente de titulación, es excesiva (0.95m.). Originalmente, todas las líneas pasaban por un conducto central hacia la parte posterior del equipo distribuyéndose hacia buretas y a la línea de aire seco, respectivamente. El aire que quedaba en dichas líneas, podría pasar inadvertido por hallerse atrapado los conductores. Por ello, se modificó el recorrido de la conexión hacia la bureta derecha, dejándola completamente visible, para evitar la

VI DISCUSION DE LOS RESULTADOS

Entre las principales causas de error se pueden mencionar las siguientes:

1. INGRESO DE AIRE HUMEDO

- a) Al retirar el tapón para vacear una muestra o patrón.
- b) Falta de hermeticidad en las diferentes uniones (conectores muy usados) sellos, tapones, etc.

c) MAL DISEÑO :

-Al rellenar la bureta, se debe separar los conectores que unen las líneas de K-F de la misma al recipiente de titulación, para conectarla al reservorio, ingresando una cantidad indefinida de aire húmedo a ambos extremos. Así, cuando entra en operación la bureta, el contador comienza a correr y en la línea hay aire y solución K-F de menor título, las cuales son "consideradas" como reactivo, produciéndose el error de "BackLash" (2).

-Igualmente, la longitud de la línea de la bureta al recipiente de titulación, es excesiva (0.95m.). Originalmente, todas las líneas pasaban por un conducto central hacia la parte posterior del equipo distribuyéndose hacia buretas y a la bomba de aire seco, respectivamente. El aire que quedaba en dichas líneas, podría pasar inadvertido por hallarse empotrados los conductores. Por ello, se modificó el recorrido de la conexión hacia la bureta derecha, dejándola completamente visible, para evitar la

presencia de aire al iniciar las titulaciones (ver 5.3.3 - Observaciones).

2. PESO DE LA MUESTRA

a) Se debe titular de 20-300 mg. de agua/muestra (ASTM E203-64) o si se toma una muestra con un contenido muy bajo de agua, el error será mayor, como se puede observar en la tabla nº3 donde las desviaciones estandar son del orden de 0.173 y 0.069, cuando se titularon ≈ 0.013 g. (13 mg. de H_2O)/muestra, a diferencia de las pruebas D-1 y D-2, donde el contenido de agua fué de 45-54 mg., cuyas desviaciones estandar fueron de 0.0244 y 0.0377%, respectivamente.

Las pruebas de agua en colodión de la tabla nº3 se efectuaron preliminarmente, para adquirir mayor práctica en el manejo y disolución de muestras, con un gasto bajo de K-F, por su elevado costo, ya que, el nivel de sólidos y agua de interés es determinado en D-1 y D-2.

b) Si el peso de la muestra es muy alto, como es el caso del método actual (2.5-3.0 g. de muestra, 112.5-135 mg. de H_2O), la capacidad de la bureta no sería suficiente, debiéndose rellenarla; ocasionando los problemas de Backlash.

c) Fallas en la toma, pesada, entrega de muestras, así como en la pesada final, produciéndose evaporación de la acetona del colodión.

e) Salpicaduras del medio, al momento de vacear la muestra, que podrían quedar adheridas a la hipodérmica.

3. DISOLUCION DE LA MUESTRA

a) El colodión tiende a adherirse a las paredes, electrodos, magneto, etc., formando películas transparentes, las que podrían

pasar desapercibidas, quedando parcialmente sin disolver (resultados bajos).

b) La superficie de los electrodos pierde sensibilidad al quedar una capa de colodión sobre ella, ocasionando una sobretitulación.

c) Si el tiempo de disolución de la muestra se prolonga excesivamente, (1-3 horas), ingresa humedad del ambiente por las uniones que no cierran herméticamente (pruebas B-2 y C-1).

4. REACCIONES INTERFERENTES

En medio metanólico se producen acetales y agua en presencia de acetona, pero, al usar Py-MeOH o Py-glicol (17:3) se inhibe dicha reacción. Esto se comprueba, al efectuar titulaciones sucesivas (sobre el mismo medio) y obtener resultados reproducibles (tabla 4, pruebas D-1 y D-2).

COMPARACION DE LOS METODOS ACTUAL Y PROPUESTO

1. MUESTRA : Basándose en la capacidad de la bureta del equipo usado (20 ml.) el consumo de K-F debe ser menor que dicho valor para evitar el error de backlash.

Normalmente, el nivel de agua en el colodión es de 4-5% (4.5%) El título promedio de las soluciones K-F de 4.5 mg. de agua/ml., por lo cual, observaremos lo siguiente:

	<u>METODO ACTUAL</u>	<u>METODO PROPUESTO</u>
MUESTRA (gramos)	2.5 - 3.0	1.0 - 1.2
H ₂ O (mg.)/muestra	112.5 - 135	45.0 - 54.0
CONSUMO DE K-F, ml	25.0 - 30.0	10.0 - 12.0
(F = 4.5 mg. H ₂ O/ml.)		
ERROR DE BACKLASH	(+) REQUIERE MAS DE UNA BURETA	(-) SE PUEDE EVITAR BACKLASH

2. EXACTITUD Y PRECISION

En la prueba D-1 el valor promedio $X=4.40\%$ es bastante próximo al contenido teórico (4.5) de agua en la muestra (estimado a partir de la humedad de cada componente; en el acetato de celulosa por método gravimétrico y en la acetona, por medio del método propuesto). La desviación estandar en D-1 es notablemente menor (0.0244%), que la del método actual (0.080%), reflejando una mayor precisión (reproducibilidad).

3. TIEMPO DE ANALISIS EN MINUTOS

<u>OPERACIONES</u>	<u>M. ACTUAL</u> (minutos)	<u>M. PROPUESTO</u> (minutos)
t1 - Valoración	20.0	15.0
t2 - Titulación de blanco	15.0	-----
t3 - Llenado de medio	1.0	1.0 (*)
t4 - Titulación del medio	-----	5.0 (*)
t5 - Rellenado de la bureta	3.0	1.5
t6 - Pesado vaceado de muestra	2.0	2.5
t7 - Tiempo de disolución	35 - 40	20.0 - 25.0
t8 - Tiempo titulación muestra	4 - 05	2.0 - 2.5
	<u>M. ACTUAL</u>	<u>M. PROPUESTO</u>
TOTAL		
PARA UNA DETERMINACION (MIN)	86.0	52.5
PARA DOS DETERMINACIONES (t3-a ó t3-t8)	138.0	84.0(*)
	100%	61%

(*) Con un mismo medio, se puede efectuar dos titulaciones sucesivas, debido a que el volúmen del (medio+muestra+titulante), lo permite, y la segunda muestra, se disuelve sin problemas. La titulación en medio glicólico es más rápida que en medio metanólico; posiblemente por su mayor constante dieléctrica

(a 20°C, 41.2 vs. 32.30), favoreciendo esto las reacciones entre sustancias polares.

4. GASTO EN REACTIVOS (DETERMINACION POR DUPLICADO)

REACTIVOS USADOS (LITROS)

	PY	MeOH	GLICOL(*)	SOLUCION K-F
VALORACION				
M. ACTUAL	0.085	0.015	-----	0.040
M. PROPUESTO	-----	-----	0.080	0.030
TITULACION				
M. ACTUAL	0.043	0.008	-----	0.045
M. PROPUESTO	0.034	-----	0.006	0.025
TOTALES				
M. ACTUAL	0.128	0.023	-----	0.085
M. PROPUESTO	0.034	-----	0.086	0.055
COSTO \$/LITRO (IMPORTADO)				
	59.04	10.80	01.20	64.80
COSTO DE DETERMINACION X DUPLICADO				
M. ACTUAL	7.557	0.2484	-----	5.508=>\$13.313
M. PROPUESTO	2.007	-----	0.1032	3.564 =>\$5.674
COSTO MENSUAL (2 VECES/SEMANA)(**)				
M. ACTUAL	-----	-----	-----	=> \$ 213.008 -> 100%
M. PROPUESTO	-----	-----	-----	=> \$ 90.784 -> 42.62%
AHORRO MENSUAL	-----	-----	-----	\$ 122.224
GASTO ANUAL (ACTUAL)	-----	-----	-----	\$ 1,0224.384
GASTO ANUAL (PROPUESTO)	-----	-----	-----	\$ 1466.688
AHORRO ANUAL	-----	-----	-----	\$ 5866.752

El costo de reactivos se reduce al 42.62%

(*) El glicol a granel tiene un costo de \approx \$1.00/kg., al destilarlo, se ha estimado que su costo se elevaría aproximadamente a \$1.2/kg. (\approx 1 litro).

(**) Dos tipos de Colodión, brillante y mate.

VII CONCLUSIONES

1. El método propuesto es de mayor reproducibilidad (Desv.Std=0.024 vs. 0.080%), que el actual, permitiendo dar resultados más confiables y oportunos a planta para los ajustes pertinentes.
2. La reacción interferente (formación de acetales y agua), se evita con un medio adecuado, como la mezcla piridina:glicol (17:3) y aún con piridina:metanol (17:3), mientras que la solución K-F, inclusive metanólica no produce tal reacción en un período de varias horas, como puede observarse de los resultados de la tabla # 4, cuyos datos, corresponden a determinaciones sucesivas.
3. Permite realizar dos titulaciones con un mismo medio, ya que, por los resultados de la tabla # 4, se puede afirmar que la reacción interferente queda inhibida, y, por la reducción del peso de muestra, el contenido de agua baja, haciendo posible la disolución de una nueva muestra y su titulación, sin pérdida de sensibilidad; incrementando la velocidad de agitación ligeramente.
4. Trabajando con glicol destilado se logra titular en menor tiempo que en medio metanólico, principalmente para las valoraciones y titulación de las muestras. En cuanto al tiempo de disolución del colodión, es similar en Py:glicol, que en Py:MeOH (17:3).

5. Se puede usar soluciones K-F metanólicas, pero es mas recomendable el empleo de soluciones estabilizadas (con metilcelosolve) por su mayor rendimiento y título estable.

6. Reduce sustancialmente el tiempo de análisis para determinaciones por duplicado (61% del actual), así como el gasto en reactivos (42.62% del actual), proporcionando un ahorro anual de \$5866.752, considerando cotizaciones de importación directa.

RESUMEN COMPARATIVO DE METODOS

ITEM	METODO ACTUAL	METODO PROPUESTO
1)INHIBICION DE REACTIVOS INTERFERENTES	+	+
2)REPRODUCIBILIDAD	BAJA	DS=0.0244
3)DETERM. DEL PUNTO FINAL	VISUAL	ELECTROMETRICA
4)TIEMPO DE ANALISIS (DUPLICADO)	138 MIN.	84 MIN.
5)CONSUMO DE REACTIVOS MEDIO SOLVENTE + BLANCO SOLUCION K-F	50 ml. 25 - 30 ml.	40 - 42 ml. 10 - 12 ml.
6)INGRESO DE AIRE HUMEDO	+ + +	+
7)PERMITE EFECTUAR TITULACIONES SUCESIVAS	-	+
8)DISOLUCION PARCIAL (↓)	+	+
A)COSTO ANUAL (REACTIVOS)	\$. 10,224.384	\$. 4357.632
B)AHORRO ANUAL(REACTIVOS)	-----	\$. 5866.752

VIII RECOMENDACIONES

1. Para titulación de agua en diversas muestras conteniendo acetona, se puede usar como medio Py:cellosolve:glicol (20:10:10) o Py:glicol (17:3) o en su defecto, Py:MeOH (17:3), dependiendo de los otros componentes de la muestra.

2. Si se cuenta con un equipo cuyas partes sean resistentes al cloruro de metileno-MeOH (17:3) se podría usar dicha mezcla para colodión, ya que el tiempo de disolución es menor (15-20 minutos) que en Py:glicol (17:3) (25 - 30 min.).

3. Los aldehídos también producen agua y hemiacetales en medio metanólico; puede probarse el método propuesto en diversos aldehídos y cetonas.

4. Trabajando con un equipo de diseño más funcional, hermético y con un sistema adecuado para el llenado de las buretas, el método dará mejores resultados.

Un buen ensamblaje para una bureta se da en la referencia 4 y se reproduce en el apéndice "D".

5. Con un balón de tres bocas podría prepararse un equipo sencillo para titulaciones K-F, tal como se muestra en el apéndice "D". En dicho equipo, los tapones pueden recubrirse con cinta teflón, para permitir el uso de solventes que atacan al caucho, como el cloruro de metileno.

Además, puede utilizarse en laboratorios analíticos y universitarios. En estos últimos a modo de incluir la enseñanza

del método K-F y la técnica amperométrica del "punto muerto", así como, reunir a estudiantes de Química, Electricidad y Electrónica para completar las partes instrumentales, como prácticas pre-profesionales, promovidas por universidades.

Dichas instituciones se verían beneficiadas con nuevos equipos, y los alumnos, con un mas amplio y profundo conocimiento de la instrumentación en Química Analítica.

APENDICE IAPLICACIONES GENERALES DEL METODO K-F

(Según ASTM E203-64 reaprobadado en 1971)

Se puede determinar agua directamente en los siguientes tipos de compuestos:

ORGANICOS

- Acetales
- Acidos
- Haluros de alquilo
- Alcoholes
- Aldehidos, estables
- Amidas
- Aminas, débiles
- Anhidridos
- Disulfuros
- Esteres
- Eteres
- Haluros
- Hidrocarburos(Saturados e Insaturados)
- Cetonas estables(ej. Diisopropilcetona, camphor, benzofenona, Dibenzolacetona, etc.)

- Nitrilos
- Ortoesteres
- Peróxidos
- Sulfuros
- Tiocianatos
- Tioésteres

COMPUESTOS INORGANICOS

- Acidos
- Oxidos ácidos
- Oxidos de aluminio
- Anhídridos
- Dióxido de bario
- Carbonato de calcio
- Oxido cúprico
- Desecantes
- Sulfato de hidrazina
- Sales de ácidos y sales inorgánicas

APENDICE II

AMPEROMETRIA Y TECNICA DEL "PUNTO MUERTO"

Los métodos amperométricos son de mayor sensibilidad que las titulaciones potenciométricas y conductométricas (9), permitiendo la determinación de trazas con buena precisión. Así, concentraciones desde 0.1 a 0.0001 M, y en algunos casos, hasta 0.000001 M, pueden medirse con facilidad y exactitud (10).

La técnica "Dead Stop" o punto final en la "Zona Muerta", constituye una modificación de la amperometría clásica. Esta involucra dos electrodos de platino similares, que se sumergen en la celda de titulación, aplicándoseles una diferencia de potencial muy pequeña, del mismo orden de magnitud que la fuerza electromotriz (f.e.m.) de retroceso de polarización (9). Bajo estas condiciones, los electrodos se polarizan, absorbiéndose oxígeno en el ánodo y; en el cátodo hidrógeno. El primero se despolarizará por un adecuado agente reductor, y el último, por un agente oxidante en el punto final de la titulación. Cuando ocurre la despolarización, se vá produciendo un incremento brusco de corriente y sobre el panel de los acuómetros se dispone un microamperímetro, que es usado para fijar la corriente inicial de polarización de los electrodos. El incremento gradual de las incursiones del galvanómetro dá una evidencia de la aproximación del punto final(9). Para diferenciar los puntos finales

"temporales" de los "verdaderos" se incluye un sistema de medición del tiempo ("Timer"), ya que la experiencia ha demostrado (9) que un punto final que persista por 30 segundos se puede considerar permanente. Dicho tiempo es preseteado para la interrupción automática del punto final.

Ref. (9) Frediani, "Automatic Karl Fisher Titration" - Apparatus Using Dead Stop Principle. Analytical Chemistry vol. 24, nº 7, July 1952, 1126-1128.

(10) Willard, Hobart; Merrit, Lynne & Dean, John; "Métodos instrumentales de análisis" Editorial CECSA, 8ª Impresión, 1976, p. 875-879.

APENDICE III

TITULADOR AUTOMATICO "AQUAMETER K-F 4A" (BECKMAN)

Equipo utilizado para determinar el contenido de agua de una amplia variedad de muestras por el método Karl Fisher, en forma automática, dando un punto final amperométrico (11). Utilizando el principio del "punto muerto", adiciona automáticamente el reactivo K-F y diferencia entre puntos finales temporales y estables, después de un tiempo pre-fijado (generalmente, 30 segundos). Si no se ha alcanzado dicho punto, se introduce más reactivo.

Funciona con 220 volts, 50/60 Hz.

Los dibujos adjuntos muestran diferentes vistas del titulador. Asi como del recipiente de reacción y su respectiva tapa.

PANEL DE CONTROLES Y SUS FUNCIONES

1. SELECTOR DE TIEMPO : Permite fijar el tiempo para continuar automáticamente la titulación, si fuera interrumpida por puntos finales temporales.
2. CONTROL DE ADICION DEL REACTIVO : Gobierna la velocidad a la cual es adicionado el reactivo.
3. CONTROL DE SENSIBILIDAD : Ajusta electrónicamente la sensibilidad del punto final pre-fijado.
4. CONTROL DE AJUSTE DEL PUNTO FINAL : Determina el nivel de corriente al cual se detiene la adición del titulante.

5. CONTROL DE VOLTAJE DE POLARIZACION : :Permite ajustar el voltaje entre los terminales del electrodo de platino.
6. MEDIDOR DE LA CORRIENTE DE LA CELDA : Indica la corriente en microamperios (μA) que fluye entre los extremos de los electrodos. Se usa para determinar el ajuste de los controles del 1 al 5, y seguir el progreso de la titulación.
7. LUZ DE LECTURA (READ LIGHT) : Se enciende cuando ha transcurrido el ciclo de tiempo pre-fijado y se ha mantenido el punto final, completándose la titulación.
8. LUZ DEL CONTROL DE TIEMPO (TIMER LIGHT) : Se enciende al inicio del ciclo de tiempo (es decir, después de una adición de reactivo).
9. LUZ DE TITULACION (TITRATE LIGHT) : Se enciende cuando se está vertiendo titulante.
10. SELECTOR DEL MODO DE OPERACION DE LA BURETA (BURET MODE SELECTOR) : En la posición "TITRATE", permite que el titulante ingrese al recipiente de titulación; en "FILL", la bureta se rellena con solución; "EMPTY", la bureta se vacía en el recipiente de reacción o en el reservorio.
11. SELECTOR DEL MODO DE TITULACION :
- "STANDBY" : Para ajustar los controles del 1 al 5; "MANUAL", permite controlar manualmente la titulación; "AUTO", es usado para la titulación automática directa; "BACK", permite la titulación por retorno, es decir, de un exceso de reactivo K-F con solución "agua en metanol" estandar.
12. BOTON DE INICIO DE TITULACION (START TITRATION PUSH BUTTOM)
Al presionarlo, se inicia la titulación.

13. "BURET DRIVE SWITCH" : Acciona y detiene el motor que opera la bureta.

14. BURETA DERECHA : Bureta de 20 ml., con pistón accionado por un motor. En su parte inferior tiene un contador que indica el volumen del titulante que ha pasado al recipiente de titulación; sensibilidad 0.01 ml.

15. "COUNTER RESET PUSHBUTTON" : Cuando se presiona, el contador regresa a 0.00.

16. "POWER SWITCH" : Encendido y apagado del instrumento.

17. CONTROL DE VELOCIDAD DEL AGITADOR" : Originalmente, accionaba el motor del agitador y regulaba su velocidad. Se efectuó una modificación, independizando el encendido, con botonera aparte, quedando este control como regulador de la velocidad.

18. SELECTOR DE BURETA : Selecciona una u otra bureta. (derecha e izquierda).

19. BURETA IZQUIERDA : Similar a la derecha.

RECIPIENTE DE TITULACION

Consiste de un frasco de vidrio roscado, cuya tapa metálica esmaltada contiene un inserto central de neopreno. Dicho inserto, presenta orificios de diferentes diámetros, para colocar el electrodo de platino, los terminales de las buretas, tapón para orificio de muestras, tubo para línea de aire seco, y orificio para ingreso de solvente.

Su base es plana para permitir el trabajo del magneto.

Está ubicado sobre el agitador magnético de velocidad graduable.

MODO DE OPERACION :**PREPARACION DE UN MEDIO ANHIDRO**

1. Pasar aire seco por el recipiente durante aproximadamente 5 minutos.
2. Colocar 40-50 ml. de solvente en el recipinete de reacción; es preferible usar una pipeta. Tapar el orificio de ingreso de solvente.
3. Accionar el agitador magnético, y ajustar a velocidad moderada.
4. Colocar el selector de bureta en "RIGHT", el "Selector de modo de titulación" en "AUTO" y el "Selector de modo de operación de bureta" en "TITRATE".
5. Accionar la bureta, se encenderá la luz de titulación y comenzará a ingresar el reactivo al vaso. Dejar que la titulación llegue al punto final.
6. Puede necesitar llenar nuevamente la bureta. Es recomendable hacerlo justo antes de haber alcanzado dicho punto, para evitar el error denominado "Backlash" (11).
7. Ahora, el medio no contiene humedad y el estandar o la muestra pueden introducirse para su determinación, en forma inmediata.
8. No es necesario titular medios anhidros para cada análisis, se puede efectuar determinaciones en serie, ya que, el solvente al final de cada titulación queda anhidro. Sin embargo, si no se efectúa inmediatamente la siguiente titulación, será necesario re-titular el medio.

APENDICE III

VISTA POSTERIOR DEL TITULADOR AUTOMATICO KARL FISHER

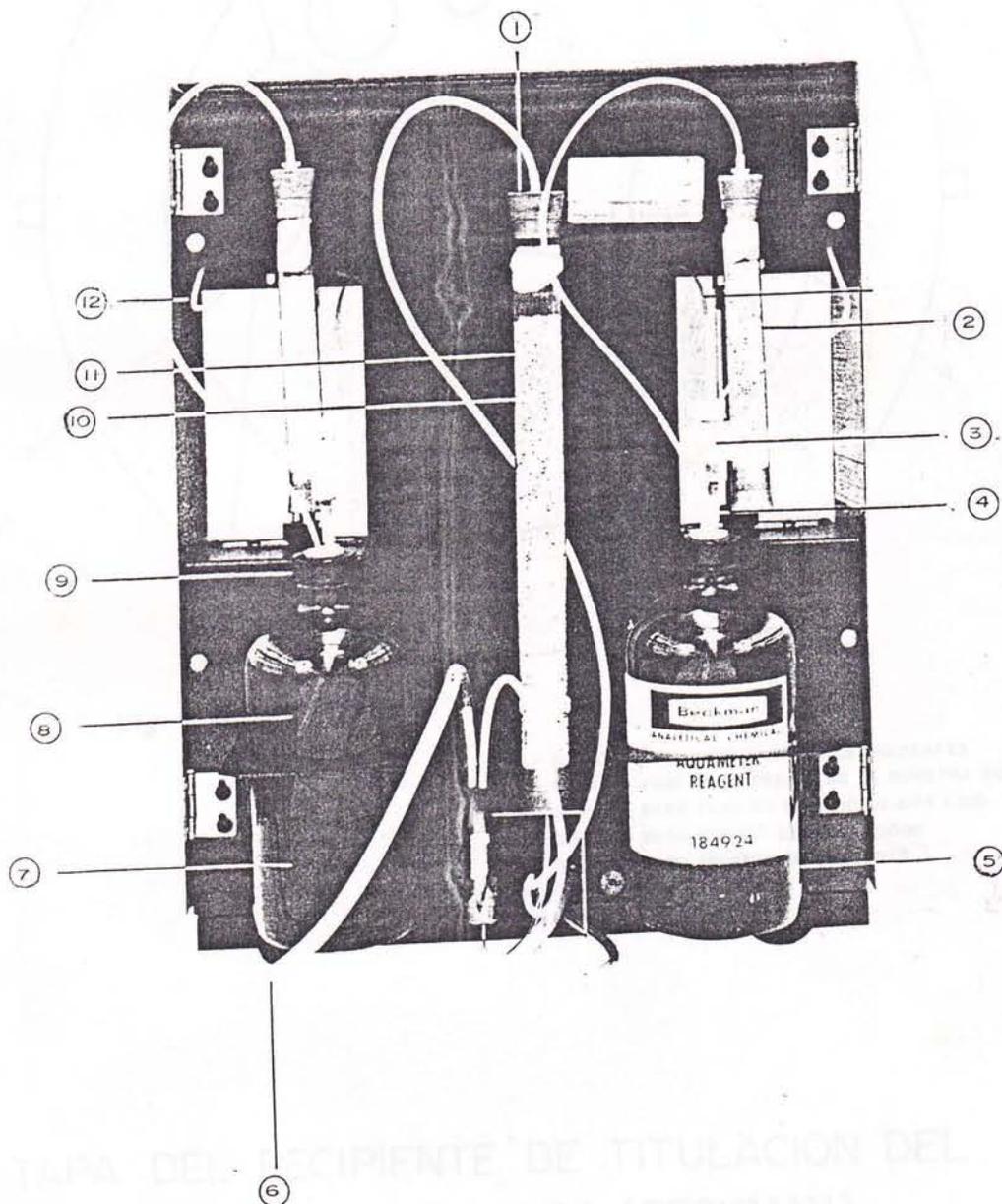


FIGURE 17 Parts Callouts (Rear View of Aquameter)

- 1 TAPON DE TUBO SECADOR
- 2 SECANTE DEL TUBO CONDUCTOR DE REACTIVO
- 3 VALVULA CHECK
- 4 FILTRO
- 5 REACTIVO KARL FISHER
- 6 TUBO DE DRENAJE
- 7 FRASCO DE REACTIVO
- 8 TUBO INTRODUCIDO EN EL FRASCO DE REACTIVO PARA EL LLENADO DE LA BURETA

- 9 TAPA DEL FRASCO DE REACTIVO POR EL QUE SALE EL TUBO
- 10 TAMIZ MOLECULAR
- 11 TUBO SECADOR DE LA BOMBA DE VACIO
- 12 LINEA DE LLENADO DE LA BURETA

APENDICE III

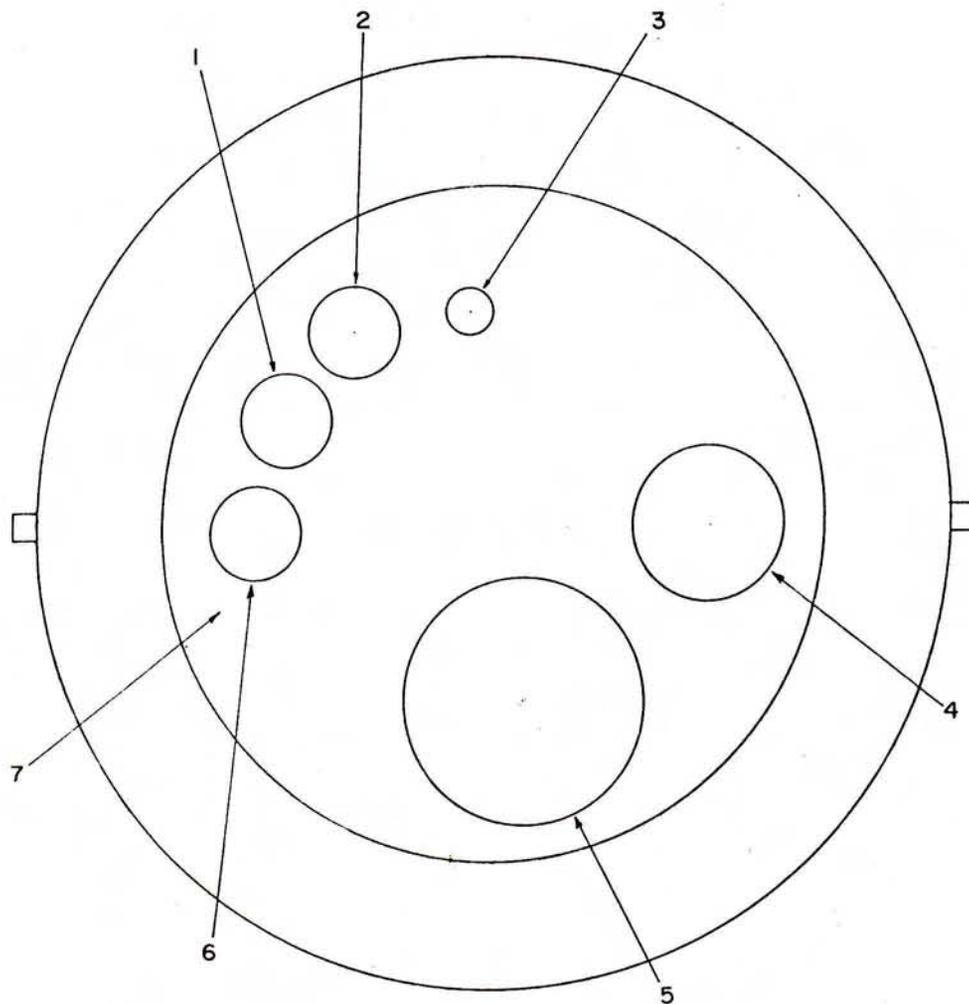


Fig.

- 1 - ORIFICIO PARA INTRODUCCION DE SOLVENTES
- 2 - ORIFICIO PARA EL EXTREMO DE LA BURETRA CON K-F
- 3 - ORIFICIO PARA TUBO DE INGRESO DE AIRE SECO
- 4 - ORIFICIO PARA CUERPO DE ELECTRODOS
- 5 - ORIFICIO PARA INGRESO DE MUESTRAS
- 6 - ORIFICIO PARA DRENAJE
- 7 - INSERTO DE NEOPRENO

TAPA DEL RECIPIENTE DE TITULACION DEL
ACUOMETRO KF-4A (BECKMAN)

APENDICE D

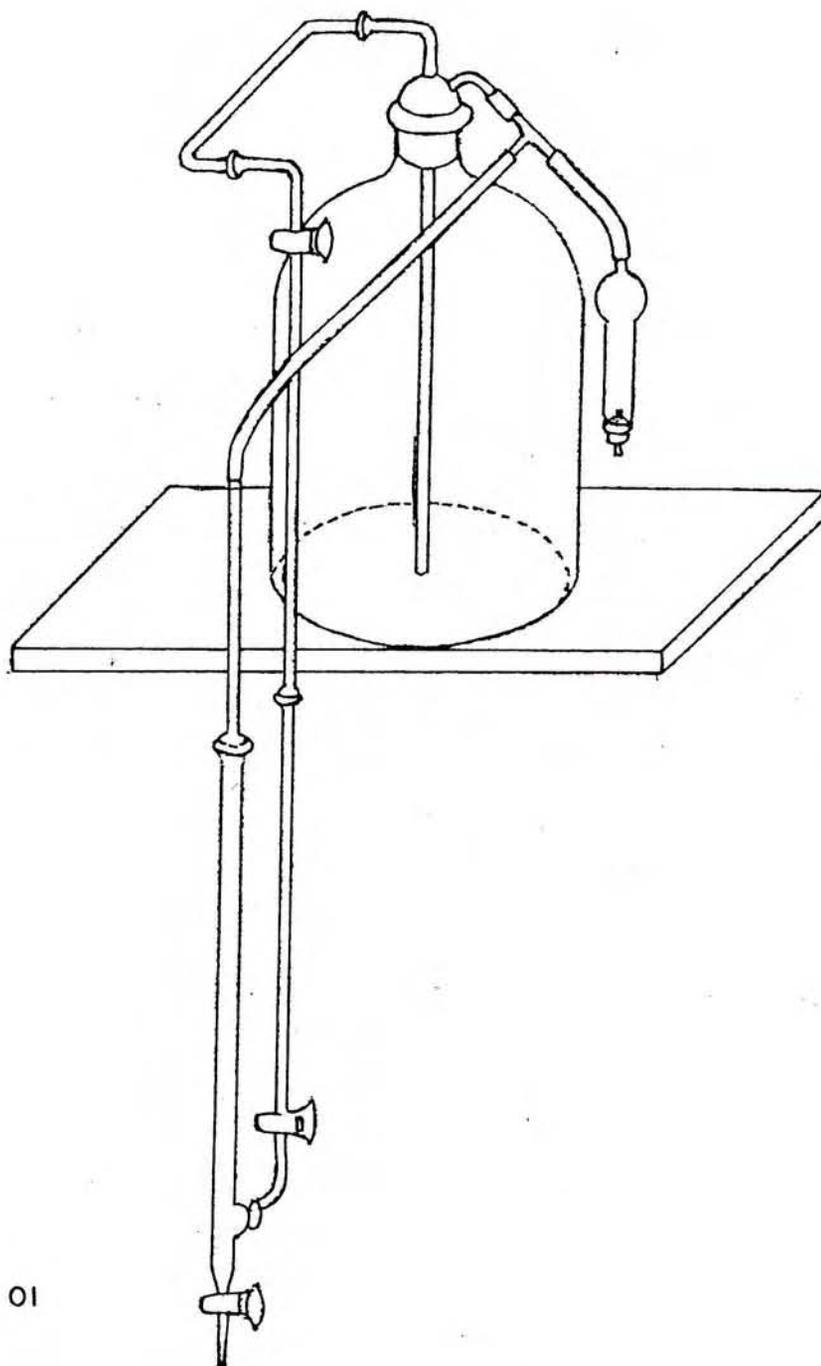


Fig. N° 01

ENSAMBLE DE BURETA TIPO SIFON
TODO EN VIDRIO

APENDICE D

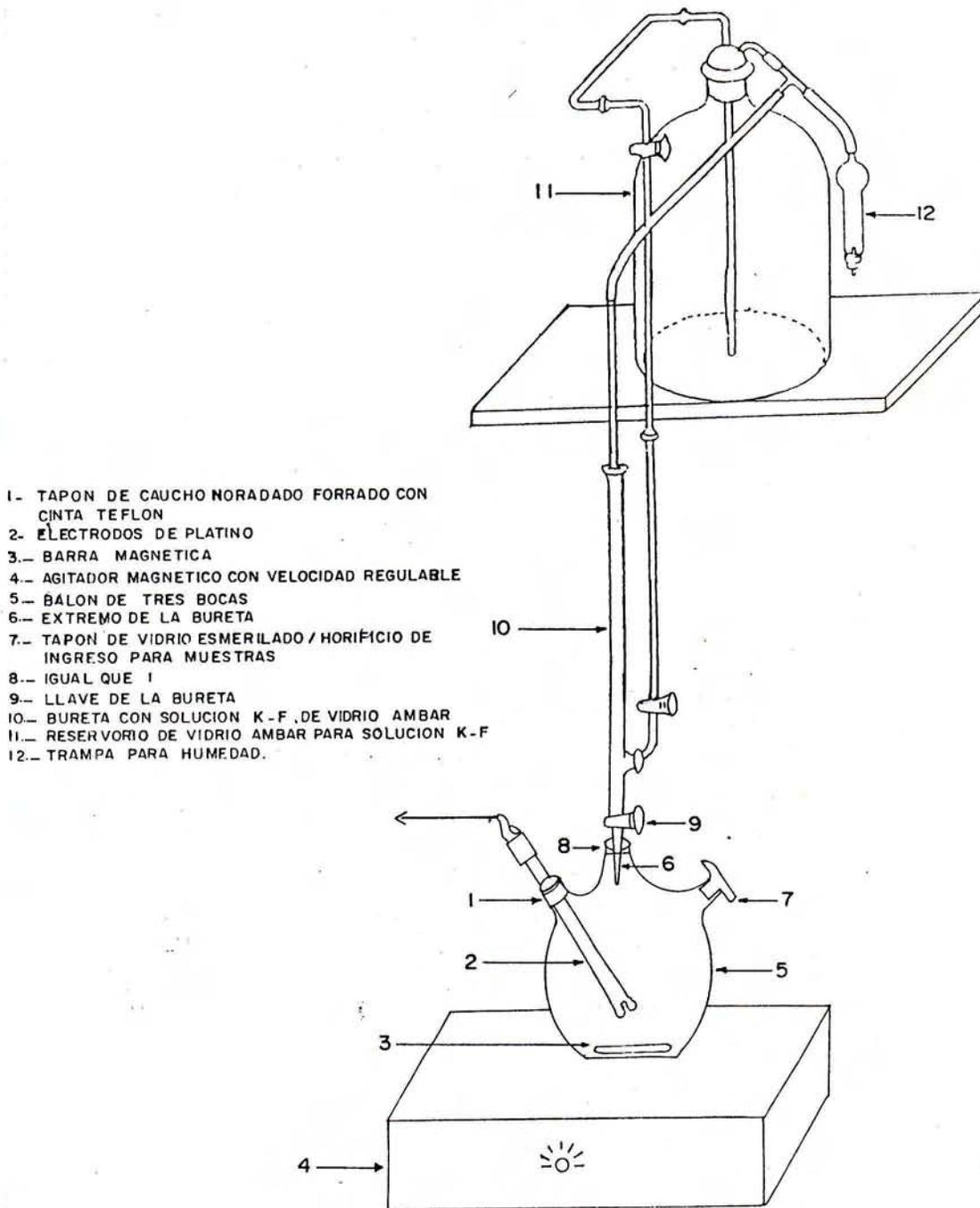


Fig. N°02

EQUIPO PARA TITULACION K-F A PARTIR DE
UN BALON DE TRES BOCAS

APENDICE III

VISTA FRONTAL DEL TITULADOR AUTOMATICO KARL FISHER

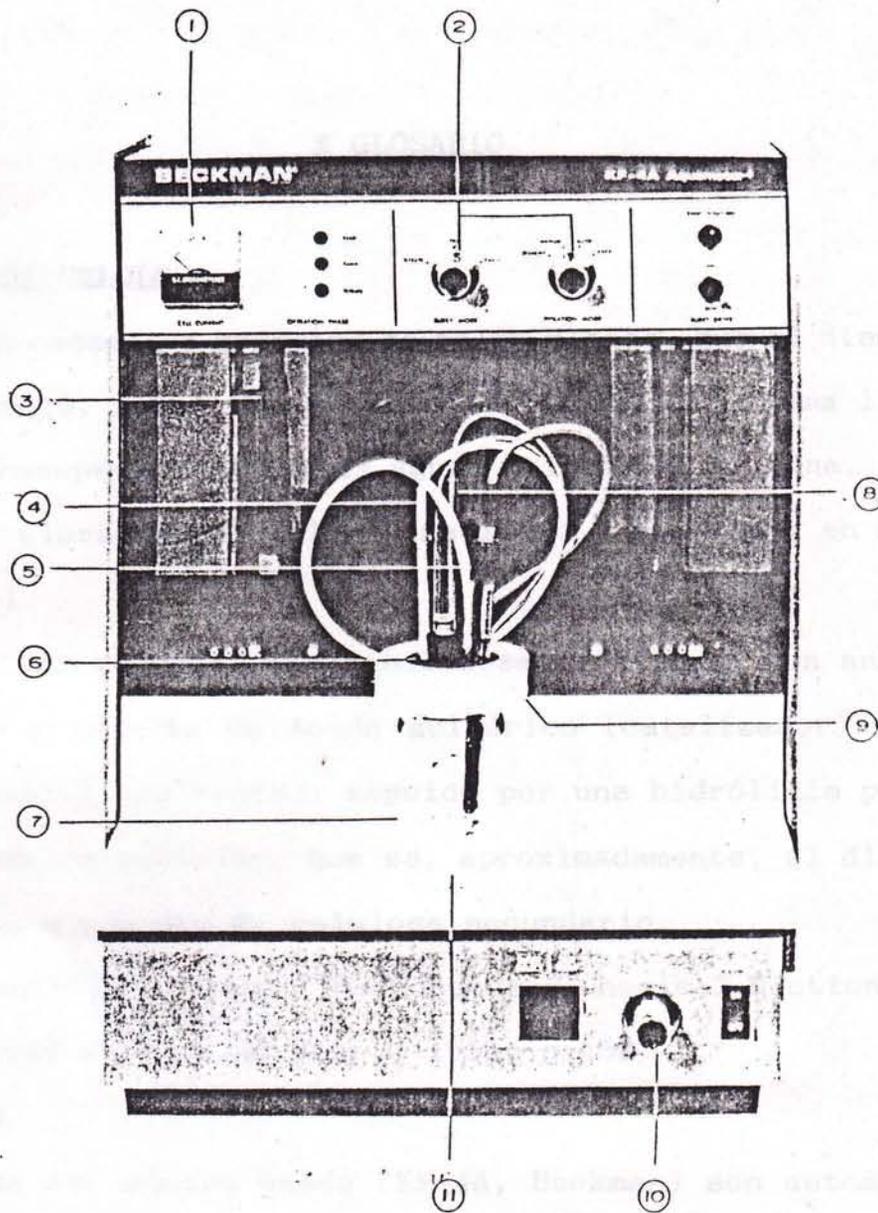


FIGURE 16 Parts Callouts (Front View of Aquameter)

16

1 MICROAMPERIMETRO

2 SELECTORES DEL MODO DE OPERACION DE LA BURETA

3 BURETA Y PISTON

4 TUBO DE DRENAJE

5 PAR DE ELECTRODOS DE PLATINO

6 INSERTO DE NEOPRENO DE LA TAPA DEL RECIPIENTE DE TITULACION

7 RECIPIENTE DE TITULACION (250 ml)

8 EXTREMO DE LA BURETA, INTRODUCIDO EN EL INSERTO DE NEOPRENO

9 TAPA DEL RECIPIENTE DE TITULACION

10 PERILLA DE ENCENDIDO Y AJUSTE DE VELOCIDAD DEL DIGITADOR MAGNETICO

11 BARRA MAGNETICA

X GLOSARIO

1. ACETATO DE CELULOSA

Material en escamas o gránulos de color blanco, que al disolverse en un solvente, y aplicarse sobre una superficie, toma la forma de hojas transparentes como el agua. Soluble en acetona, acetato de metilo, cloruros de etileno, metileno y propileno en mezclas con metanol.

Se obtiene por reacción de la celulosa purificada con anhídrido acético en presencia de ácido sulfúrico (catalizador) y ácido acético glacial (solvente); seguido por una hidrólisis parcial, para dar una composición, que es, aproximadamente, el diacetato de celulosa o acetato de celulosa secundario.

ROSE, Arthur & Elizabeth; "The Condensed Chemical Dictionary" 4^a Ed., Reinhold Publishing Corp., 1950, p.152.

2. BACKLASH

Las buretas del equipo usado (KF-4A, Beckman) son automáticas, con unión mecánica, por eso, puede ocurrir el "Backlash". Este es el movimiento del contador digital el cual se produce antes que el titulante sea vaciado en el recipiente de reacción.

Se produce cuando se inicia la titulación directamente después de rellenar la bureta. Hay varias maneras de evitar dicho error, al preparar un medio anhidro por titulación:

a) Titular la muestra sin rellenar la bureta.

b) Justo antes de terminar de titular la humedad del medio, rellenar la bureta, y completar la preparación del medio anhidro. Inmediatamente después, titular la muestra.

II BIBLIOGRAFIA

- (1) JAPANESE FIBERS COMPANY, "Water in Dope-Karl Fisher Method" - 50/5/68
- (2) Química Latina S.A (CARLO ERBA), "Aquametría".
- (3) DONALD MILTON SMITH, W.M.D. BRYANT And J. MITCHELL, Jr. "Analytical Procedures Employing Karl Fisher Reagent. I. Nature of the Reagent", The Journal of the American Chemical Soc., Vol 61, sept. 1939 pag. 2407-2412.
- (4) S.D. PETERS and J.L. JURGENICKEL, "Improvements in Karl Fisher Method For Determination of Water", Analytical Chemistry, Ancha Vol. 27, 1955, 489-493.
- (5) SCHMID, Eugenio, "Química, Reactivos para la Determinación del Agua", Publicación de Kiesel De Hsen, 4ª Edición, mayo 1984.
- (6) ASTM E203-04 (Reapproved 1971), "Standard Method of Test for Water Using Karl Fisher Reagent".
- (7) ROSE, Arthur and Elizabeth; "The Condensed Chemical Dictionary", 4ª Ed. Reinhold Publishing Corp., 1950, pag. 152.
- (8) J. MITCHELL, Jr. J.A.C.S., 62, 4 (1940).
- (9) H.A. FREDMAN, "Automatic Karl Fisher Titration", Apparatus Using Dead-Stop Principle, Analytical Chemistry Vol. 24, No 7, July 1952, 1125-1126.
- (10) WILLARD, Herbert; MERRETT, Leone & DEAN, John; "Métodos Instrumentales de Análisis", Ed. Ceusa, 5ª Impresión, 1975, p. 875-879.

XI BIBLIOGRAFIA

- (1) CELANESE FIBERS COMPANY, "Water in Dope-Karl Fisher Method" - 30/5/68
- (2) Química Latina S.A (CARLO ERBA), "Acuametría".
- (3) DONALD MILTON SMITH, W.M.D. BRYANT And J. MITCHELL, Jr. "Analytical Procedures Employing Karl Fisher Reagent. I. Nature of the Reagent", The Journal of the American Chemical Soc., Vol 61, sept. 1939 pag. 2407-2412.
- (4) E.D. PETERS and J.L. JUNGnickel, "Improvements in Karl Fisher Method For Determination of Water", Analytical Chemistry, Ancha Vol. 27, 1955, 450-453.
- (5) SCHOLZ, Eugene, "Hydranal, Reactivos para la Determinación del Agua", Publicación de Riedel De Hæen, 4ª Edición, mayo 1984.
- (6) Astm E203-64 (Reapproved 1971), "Standard Method of Test for Water Using Karl Fisher Reagent".
- (7) ROSE, Arthur and Elizabeth; "The Condensed Chemical Dictionary", 4ª Ed. Reinhold Publishing Corp., 1950, pag. 152.
- (8) J. MITCHELL, Jr. J.A.C.S., 62, 4 (1940).
- (9) H.A. FREDIANI, "Automatic Karl Fisher Titration", Apparatus Using Dead-Stop Principle, Analytical Chemistry Vol. 24, No 7, july 1952, 1126-1128.
- (10) WILLARD, Hobart; MERRITT, Lynne & DEAN, John; "Metodos Instrumentales de Análisis", Ed. Ceca, 8ª Impresión, 1976, p. 875-879.

(11) Beckman Instruments, Inc., Manual del Acuómetro K-F-4A, 1970,
pags. 1-6, 16-18.