

Reactividad de la firma Meraklon DR con los ácidos

por los Dres. **José Cegarra** y **Pablo Puente**
Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales de Tarrasa

Introducción

Hacia el año 1954 el curso de las investigaciones sobre la polimerización del propileno y etileno sufrió un cambio radical, pues con el uso de los catalizadores heterogéneos tipo Ziegler, se lograron obtener polímeros lineales cristalinos con propiedades adecuadas para su utilización en la industria textil. Los trabajos de G. Natta y colaboradores del Instituto de Química Industrial del Politécnico de Milán (1955-1957), proporcionaron la mayor parte de las ideas acerca de la obtención y estructura del polipropileno cristalino. El catalizador heterogéneo utilizado, fue la combinación de tricloruro de titanio cristalino y trietil aluminio, el cual contiene lugares activos donde se colocan los monómeros siempre de la misma forma para unirse a la cadena, permitiendo la obtención de polímeros lineales regulares capaces de cristalizar.

De esta forma se obtuvieron dos tipos de polipropileno: uno ordenado cristalino (isotáctico) y otro desordenado o amorfo (atáctico). De ellos, el tipo cristalino tiene interés textil, pues con él se pueden preparar fibras hilables con propiedades análogas a las de las fibras ya conocidas, presentando la ventaja de su gran estabilidad frente a los agresivos químicos.

La fibra polipropilénica, dada su estructura química puede fácilmente deducirse que presenta muy pocas probabilidades de ser teñida con los colorantes existentes. La carencia de grupos funcionales es responsable de la falta de afinidad aún por aquellos tipos de colorantes más en consonancia con su estructura. Por tal motivo, las casas productoras de fibras y de colorantes han tratado de resolver este problema abordándolo de todas las formas posibles, existiendo centenares de patentes que lo ponen de manifiesto; los lectores interesados en ellos pueden recurrir al artículo de F. Fordemwall (1), en el cual figura una recopilación de todas las patentes correspondientes a los distintos países que han estudiado dicho problema.

Como se sabe, el propileno puede teñirse en masa antes de hilarlo o bien modificar las fibras convenientemente introduciéndole grupos funcionales activos, capaces de combinarse con los colorantes. Estas modificaciones pueden llevarse a cabo añadiendo a la fibra compuestos metálicos y organometálicos, polímeros, poliaminas, polivinilpiridinas, etc., o bien copolimerizándole cadenas con grupos activos. De estas modificaciones solamente se han llevado a cabo a escala industrial aquellas que introducen a la fibra metales capaces de formar quelatos y aquellas otras que proporcionan a los filamentos afinidad por los colorantes aniónicos (1). A este último tipo de modificación pertenece la fibra «Meraklon DR», de la Montecatini, con la que se ha realizado este trabajo.

La fibra Meraklon DR debido a la naturaleza básica que le confiere la adición de grupos catiónicos, debe de poseer propiedades análogas al Nylon y a la

lana; por tanto, su comportamiento con los ácidos debe de seguir una pauta similar. En la literatura técnica no existen trabajos que estudien este comportamiento. Consideramos que su estudio puede ser interesante, en cuanto que el conocimiento teórico de las propiedades de la fibra frente a los ácidos, puede fijar las bases para comprender mejor el mecanismo de fijación de los colorantes ácidos y regular de esta forma la absorción gradual de éstos por la fibra, para conseguir tinturas bien igualadas, lo cual representa, conjuntamente con las solidez, uno de los problemas tintóreos más interesantes a estudiar en la fibra de Meraklon DR.

Para ello, se han estudiado las isotermas de absorción de los ácidos clorhídrico y acético y las isotermas de velocidad con ácido acético. Con objeto de establecer comparaciones, algunos ensayos se han llevado paralelamente con la fibra de Nylon.

PARTE EXPERIMENTAL

MATERIA

Fibra polipropilénica Meraklon DR, de la casa Polimer, S. T. A. Grupo Montecatini con un contenido en nitrógeno del 0,48 % (2), y fibra poliamídica Nylon 66 de la SAFA (Barcelona), lavadas con un detergente no iónico.

VALORACION DE GRUPOS BASICOS

La valoración de los grupos básicos del Meraklon DR, se efectuó con ácido clorhídrico, a 60°C. Paralelamente se efectuaron ensayos sobre Nylon 66. Los ensayos se llevaron a cabo en baño cerrado y estático, colocando en tubos de ensayo provistos de cierre esmerilado, porciones de fibra de 2 gramos exactamente pesadas, y 40 cc de soluciones de ácidos a distintos pH perfectamente valorados, los tubos se han colocado en un baño termostático y se han mantenido durante 48 horas. La cantidad de ácido residual se determinó potenciométricamente comprobando el pH con un potenciómetro automático de la casa Radiometer.

Isotermas de absorción. Las isotermas se han realizado del mismo modo que los grupos básicos. Los tiempos previamente calculados oscilan entre 12 horas para las temperaturas altas y 100 horas para las más bajas.

1. Las isotermas de absorción se efectuaron sobre Meraklon DR bajo las dos modalidades siguientes:

Con ácido acético a varios pH comprendidos en un rango entre 2,72-4,16.

Con ácido clorhídrico a varios pH comprendidos en un rango entre 2,14-3,89.

En ambos casos se efectuaron las isotermas a 40-60-75-90°C. A partir de los valores experimentales y de acuerdo con las leyes físico-químicas que regulan estos procesos, se calcularon las constantes de equilibrio, afinidades y calores de reacción.

2. Las cinéticas de absorción se efectuaron bajo dos modalidades: a pH constante de ácido acético y a pH constante obtenido con una solución tamporada de ácido acético y 0,02 M de acetato sódico.

Las cinéticas a pH constante de ácido acético se efectuaron a varios pH comprendidos entre 5,15 y 3,80 y a las temperaturas de 40 y 60°C. Estas cinéticas fueron determinadas sobre Meraklon DR y Nylon 66.

Las cinéticas a pH constante con solución tamponada se efectuaron a varios pH comprendidos entre 3,5 y 6 y a las temperaturas de 60 y 100°C. Estas cinéticas fueron efectuadas sobre Meraklon DR.

3. Los ensayos de cinética de absorción de ácido acético a pH constante se determinaron en el aparato que se indica en la Fig. 1. Dicho aparato consta:

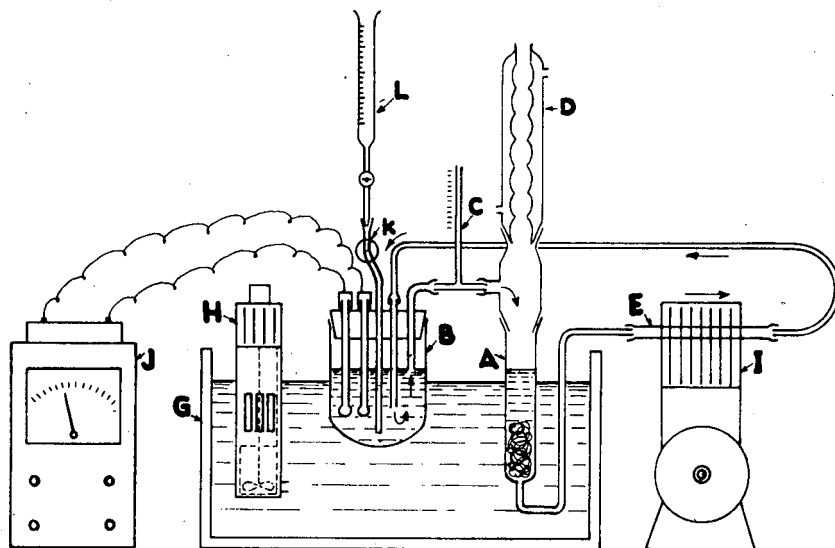


Fig. 1

- 1.º De un circuito de circulación compuesto por un tubo portamaterias en forma de U (A), un depósito (B) para contener los electrodos, un medidor de caudal (C), un tubo flexible de polietileno (E), y un refrigerante (D), para evitar las pérdidas de baño por evaporación.
- 2.º De un depósito termostático (G) y ultratermostato (H), de la firma Haake (Berlín).
- 3.º De una bomba (I) de caudal constante constituida por una serie de barras metálicas que sucesivamente aplastan al tubo de polietileno (E) sobre una placa metálica obligando al líquido a seguir la dirección de la flecha.
- 4.º De un potenciómetro (J) con dispositivo automático para regular el pH provisto de válvula magnética (K) capaz de controlar la entrada de ácido acético valorado desde la bureta (L) en caso de aumento del pH del baño.

Las cinéticas a pH constante con disolución tampón ácido acético y acetato sódico, se realizaron en tubos cerrados y con agitación manual, los baños se valoraron potenciométricamente.

RESULTADOS

CURVA DE VALORACION DEL MERAKLON DR CON ACIDO CLORHIDRICO

Los resultados de la valoración del Meraklon DR y del Nylon 66 se pueden apreciar en la Fig. 2, donde aparecen también indicados a título comparativo los obtenidos por L. Peters y G. H. Lister sobre lana ambientada a pH 4.

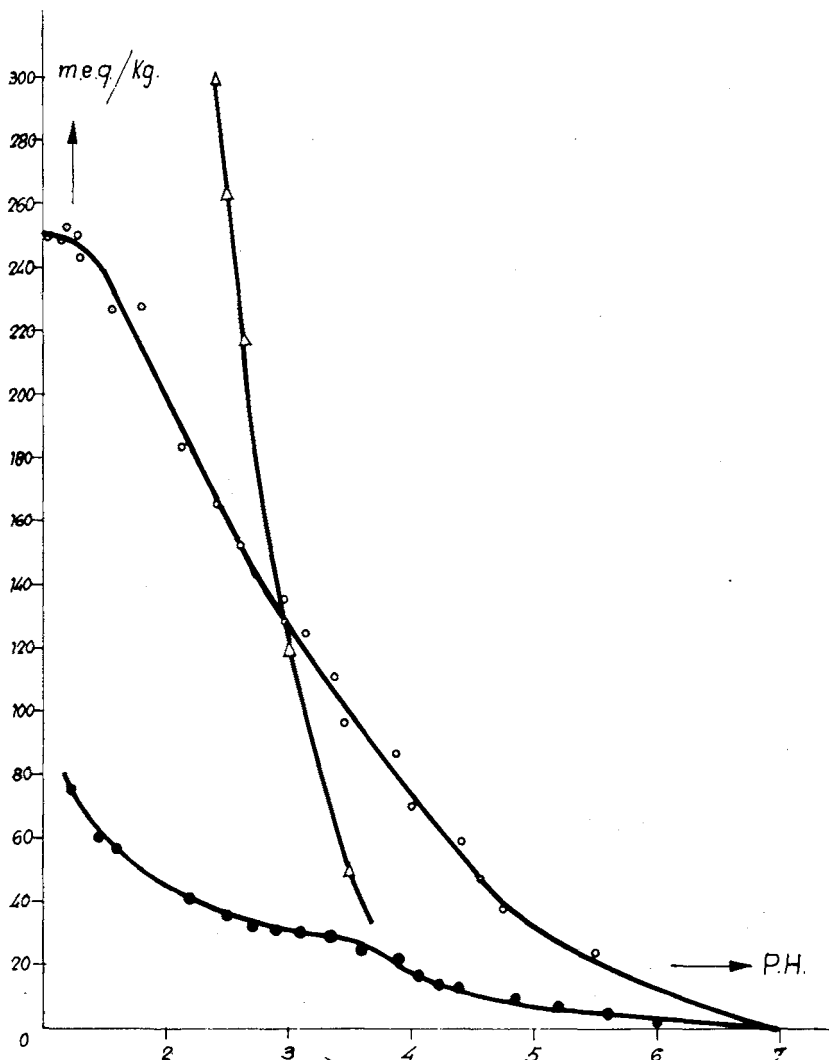


Fig. 2
Curvas de valoración con ClH a 60°C

- ○ ○ Meraklón
- • • Nylon 66
- △ △ △ Lana

Isotermas de equilibrio

Los resultados de las isotermas de absorción al estado de equilibrio aparecen en las tablas I y II y en las Figs. 3 y 4 para el ácido acético y el ácido clorhídrico respectivamente y en las tablas I y II se incluyen los valores de $\log. \frac{\theta}{1-\theta}$, y los necesarios para el estudio de las constantes de reacción y las afinidades, tal como se indica más adelante.

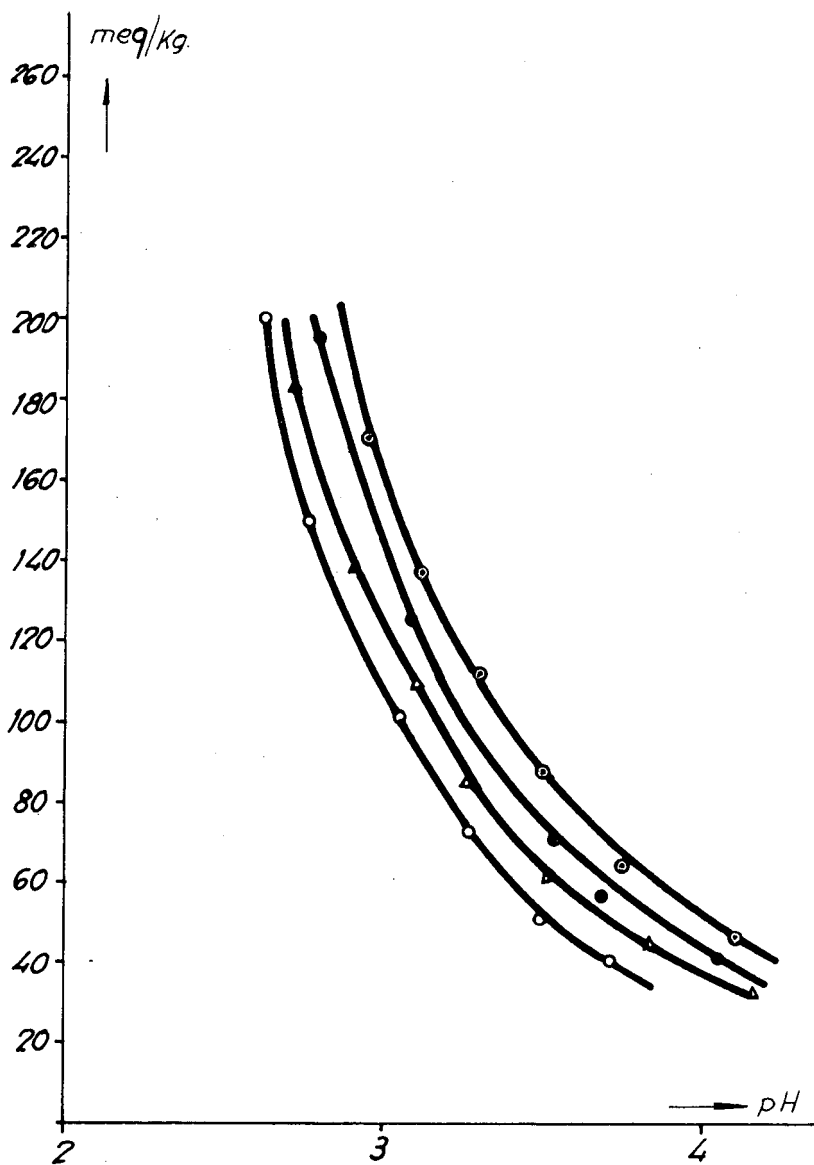


Fig. 3

Isotermas de equilibrio ácido acético Merakton DR

○ ○ ○ 40 °C

• • • 60 °C

△ △ △ 75 °C

○ ○ ○ 90 °C

Acido acético - Meraklon DR

TABLA I

40°C			250 meq/Kg			
pH	$[H^+] \cdot 10^4$	meq/Kg	θ	$1 - \theta$	$\frac{\theta}{\theta - 1}$	$\log. \frac{\theta}{\theta - 1}$
2,95	11,2	170	0,680	0,320	2,12	0,327
3,12	7,6	136	0,550	0,450	1,22	0,085
3,30	5,89	112	0,450	0,550	0,82	—0,088
3,50	3,17	88	0,340	0,660	0,515	—0,464
3,75	1,78	64	0,256	0,744	0,344	—0,464
4,10	0,79	46,3	0,185	0,815	0,227	—0,644
60°C						
2,80	15,9	195	0,780	0,220	3,54	0,549
3,09	8,12	125	0,500	0,500	1,00	0,000
3,53	2,99	70	0,280	0,720	0,389	—0,401
3,68	2,09	57	0,228	0,772	0,295	—0,530
4,05	0,89	41,5	0,166	0,384	0,199	—0,700
75°C						
2,72	19,02	184	0,735	0,265	2,77	0,446
2,90	12,60	138	0,552	0,448	1,77	0,068
3,10	7,95	110	0,550	0,560	0,787	—0,105
3,27	5,38	85	0,340	0,660	0,515	—0,288
3,50	3,17	61	0,243	0,757	0,322	—0,494
3,84	1,45	47	0,188	0,812	0,321	—0,637
4,16	0,69	33,5	0,132	0,868	0,152	—0,817
90°C						
2,62	24,0	207	0,830	0,170	4,88	0,689
2,78	16,6	150	0,600	0,400	1,50	0,176
3,05	8,9	101	0,405	0,595	0,68	—0,168
3,27	5,37	73,5	0,294	0,706	0,416	—0,380
3,40	3,98	50,7	0,203	0,797	0,256	—0,593
3,72	1,90	41,3	0,165	0,845	0,195	—0,710

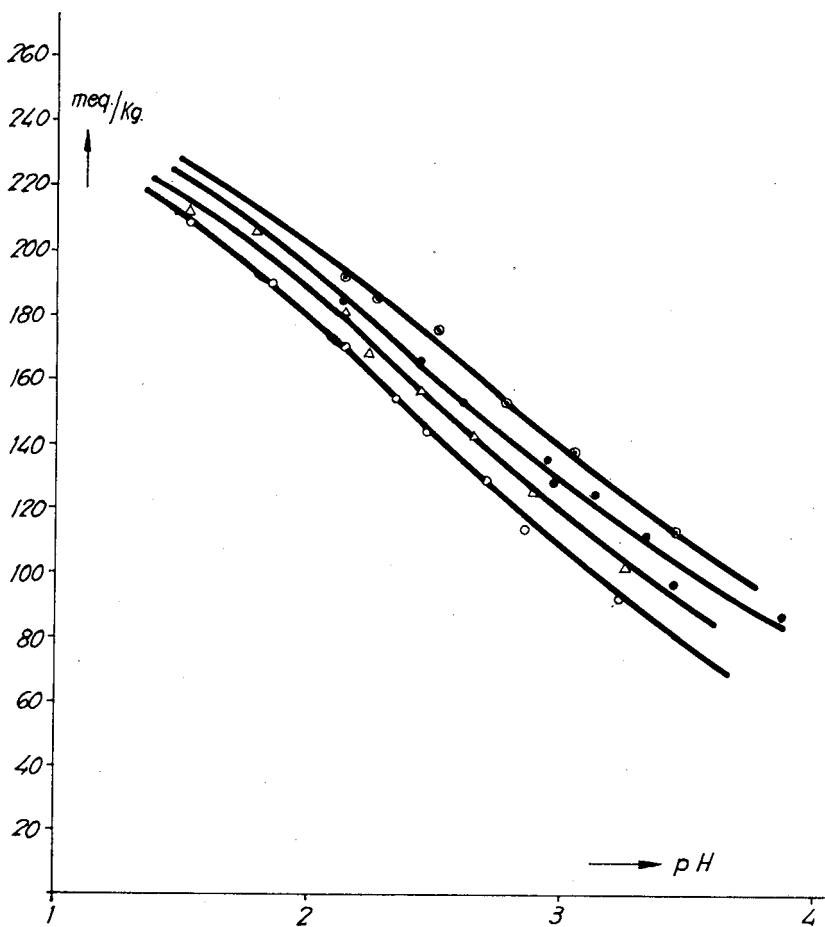


Fig. 4

Isotermas de equilibrio. Acido clorhidrico Meraklon DR

- ○ ○ 40 °C
- • • 60 °C
- △ △ △ 75 °C
- ○ ○ 90 °C

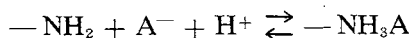
Acido clorhídrico - Meraklon DR

TABLA II

40°C			250 meq/Kg			
<i>pH</i>	$[H^+] \cdot 10^4$	meq/Kg	θ	$1 - \theta$	$\frac{\theta}{1 - \theta}$	$\log. \frac{\theta}{1 - \theta}$
2,14	75,5	192	0,77	0,230	0,35	0,525
2,27	53,8	186	0,745	0,255	2,92	0,465
2,51	30,9	176	0,705	0,295	2,40	0,380
2,79	16,2	153	0,162	0,338	1,58	0,198
3,05	8,9	138	0,551	0,449	1,23	0,090
3,41	3,9	113	0,452	0,548	0,80	—0,100
60°C						
2,13	74,0	184	0,74	0,260	2,84	0,454
2,43	37,1	166	0,665	0,335	1,99	0,297
2,61	24,6	153	0,613	0,387	1,59	0,200
2,96	11,0	136	0,545	0,455	1,20	0,078
2,97	10,7	128	0,511	0,489	1,04	0,019
3,14	7,25	125	0,500	0,500	1,00	0,000
3,39	4,07	112	0,449	0,551	0,816	—0,090
3,45	3,55	97	0,389	0,611	0,638	—0,196
3,89	1,29	87	0,348	0,652	0,513	—0,274
75°C						
1,51	309	212	0,850	0,150	5,67	0,753
1,79	162	206	0,820	0,180	4,55	0,658
2,14	72,5	181	0,725	0,275	2,63	0,420
2,23	58,2	168	0,675	0,325	2,07	0,317
2,43	37,2	157	0,630	0,370	1,70	0,230
2,65	22,4	143	0,570	0,430	1,33	0,125
2,89	12,9	126	0,505	0,495	1,02	0,009
3,25	5,62	102	0,410	0,590	0,695	—0,154
90°C						
1,51	304	208	0,83	0,17	4,88	0,688
1,85	141	190	0,79	0,24	3,28	0,516
2,15	71	165	0,70	0,30	2,33	0,368
2,35	44,6	154	0,62	0,38	1,63	0,212
2,46	34,6	144	0,575	0,245	1,35	0,131
2,72	19,0	129	0,517	0,483	1,07	0,030
2,86	5,2	114	0,455	0,545	0,835	—0,079
3,24	5,75	92	0,368	0,632	0,565	—0,249

Determinación de las constantes de equilibrio, afinidades y colores de reacción

La fibra de Meraklon DR posee grupos básicos activos que suponemos están en la forma $-\text{NH}_2$ si ello es así, su reacción con un ácido AH será la siguiente:



y la constante de equilibrio,

$$K = \frac{[-\text{NH}_3\text{A}]}{[-\text{NH}_2] \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-]} = \frac{\theta}{(1-\theta) \cdot [\text{H}^+] [\text{A}^-]}$$

siendo θ la fracción de lugares ocupados por el ácido

Acido acético

Colocando en abscisas el pH y en ordenados $\log \frac{\theta}{1-\theta}$ debería de encontrarse una recta de pendiente -2 , en cambio, como puede apreciarse en la Fig. 5 las pendientes son aproximadamente iguales a -1 . De aquí se infiere que estamos en el mismo caso del Nylon con ácido clorhídrico y que F.T. Vall y A. Bereniewicz (4), basándose en la teoría de Gilbert y Rideal (5), resuelven modificando la constante de equilibrio tal como se expresa en las siguientes ecuaciones.

$$K_1^{1/2} = \frac{\theta}{(1-\theta) \cdot [\text{H}^+]}; \quad -\Delta\mu^\circ = 2,3 \text{ R T } \log. K_1;$$

$$\log. K_1 = \frac{-\Delta H^\circ}{2,3 \text{ R T}} + \text{cte.}$$

Siendo K_1 la constante de equilibrio modificada, $-\Delta\mu^\circ$ la afinidad, y $-\Delta H^\circ$ el calor de reacción.

Los resultados obtenidos con el ácido acético y Meraklón DR pueden observarse en la tabla III.

TABLA 3

$t^\circ\text{C}$	$T^\circ\text{K}$	$\frac{t}{T} \cdot 10^3$	$K_1^{1/2}$	$K_1 \cdot 10^{-5}$	$\log. K_1$	$-\Delta\mu^\circ$	$-\Delta H^\circ$
40	313	3,19	1530	23,4	6,369	9,10	
60	333	3,003	1200	14,4	6,157	9,33	
75	348	2,87	960	9,20	5,964	9,40	6,06
90	363	2,75	780	6,08	5,873	9,50	

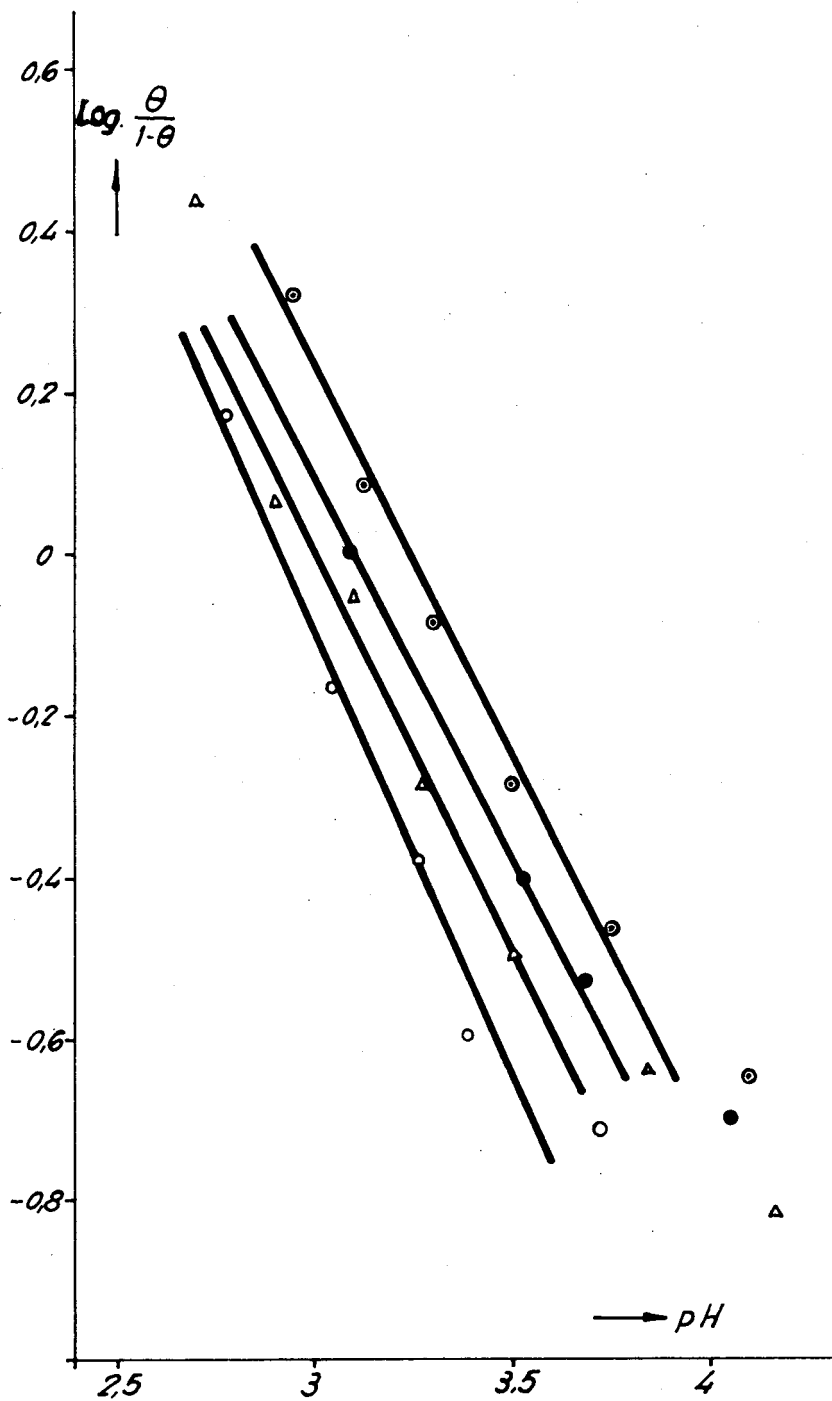


Fig. 5

Rectas de pendiente -1. Acido acético Meraklon DR

- | | | | |
|-------|-------|-------|-------|
| ○ ○ ○ | 40 °C | - - - | 60 °C |
| △ △ △ | 75 °C | ○ ○ ○ | 90 °C |

Las constantes de equilibrio K_1 se calcularon gráficamente con ayuda de la Fig. 6, y para la evaluación de calor de reacción se construyó la gráfica de la Fig. 7, siendo su pendiente $-\frac{H^\circ}{2,3R} = 1,33 \cdot 10^3$ lo que supone un calor de reacción de $-6,05$ Kcal/mol.

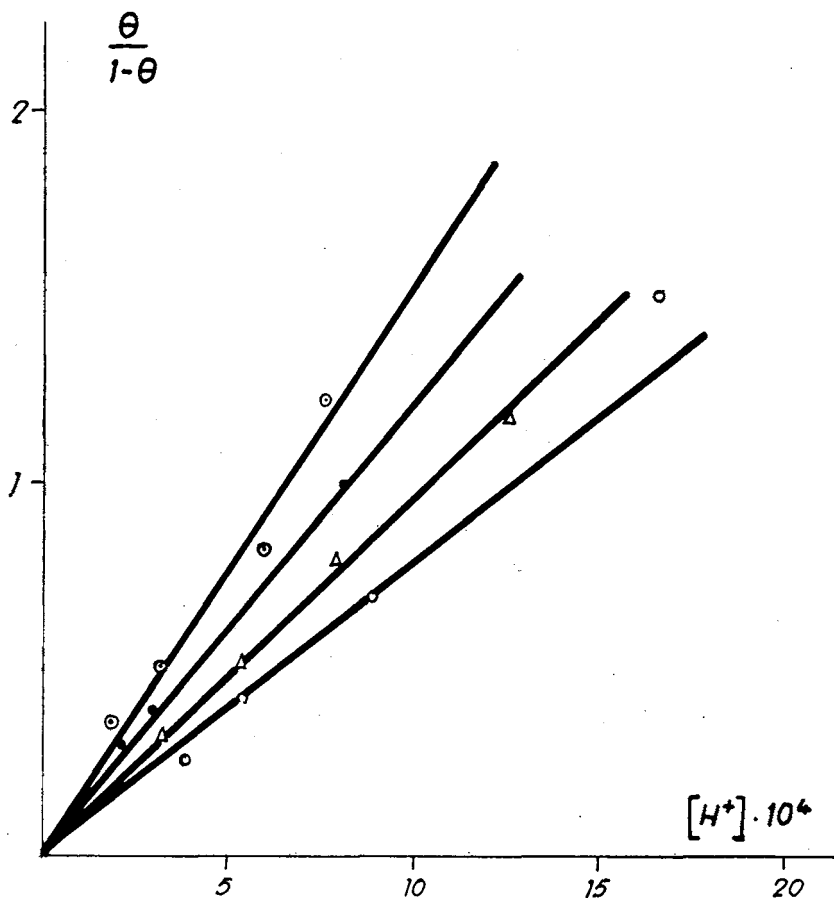


Fig. 6
Determinación gráfica de K_1 . Acido acético Meraklon DR

Acido clorhídrico

Las pendientes de las rectas $\log. (\theta/1 - \theta) = f(\text{pH})$, correspondientes al ácido clorhídrico y Meraklón DR, son del orden de $-0,5$ (Fig. 8). Por tanto, modificando la constante de equilibrio del mismo modo que la del ácido acético obtendríamos:

$$K_2^{1/4} = \frac{\theta}{(1 - \theta) [H^+]^{1/2}}$$

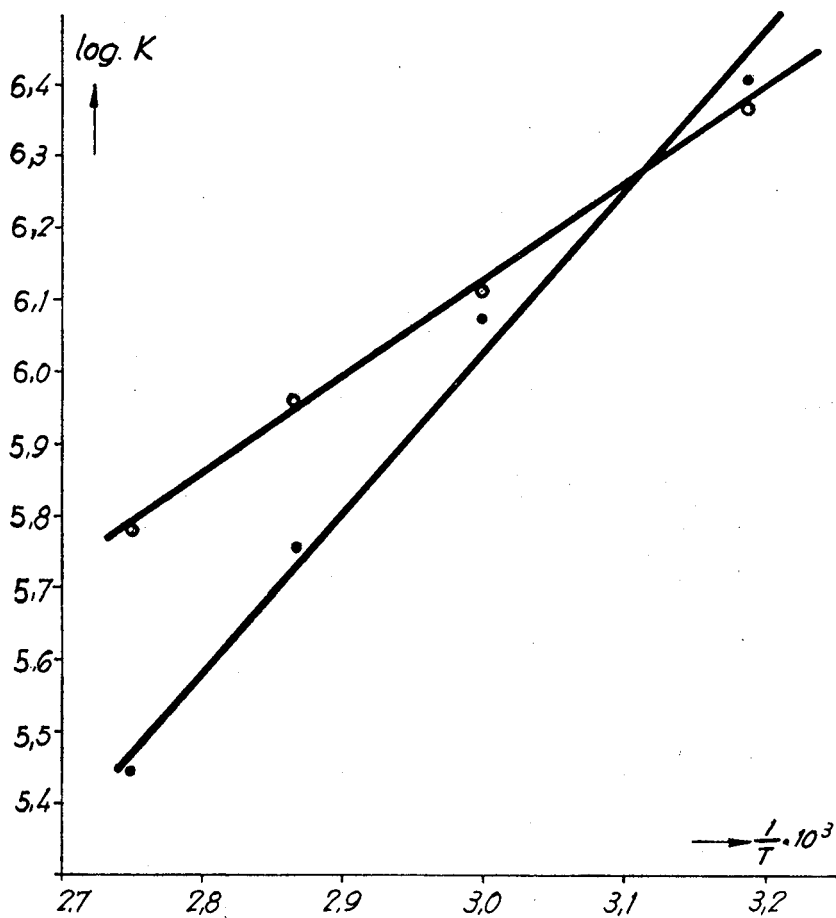


Fig. 7

Influencia de la temperatura en la constante de equilibrio

○ ○ ○ Acido acético Meraklon DR

• • • Acido clorhídrico Meraklon DR

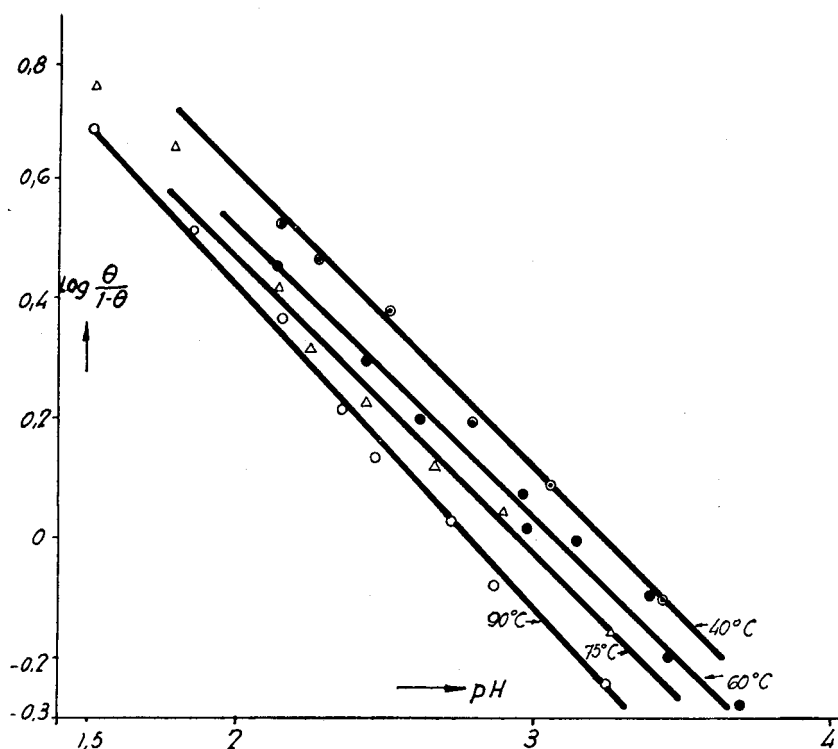


Fig. 8

Rectas de pendiente $-0,5$. Acido clorhídrico Meraklon DR

siendo K_2 la constante de equilibrio modificada. El resto de los cálculos, realizados gráficamente a partir de las Figs. 9 y 7, aparecen en la tabla IV.

TABLA 4

$t^{\circ}\text{C}$	$T^{\circ}\text{K}$	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	$K_2^{\frac{1}{4}}$	$K_2 \cdot 10^{-6}$	$\log. K_2$	$-\Delta\mu^{\circ}$	$-\Delta H^{\circ}$
40	313	3,19	40	2,56	6,408	9,15	
60	333	3,003	33	1,18	6,072	9,20	
							10,1
75	348	2,87	27,5	0,572	5,758	9,1	
90	363	2,75	23	0,280	5,447	9,1	

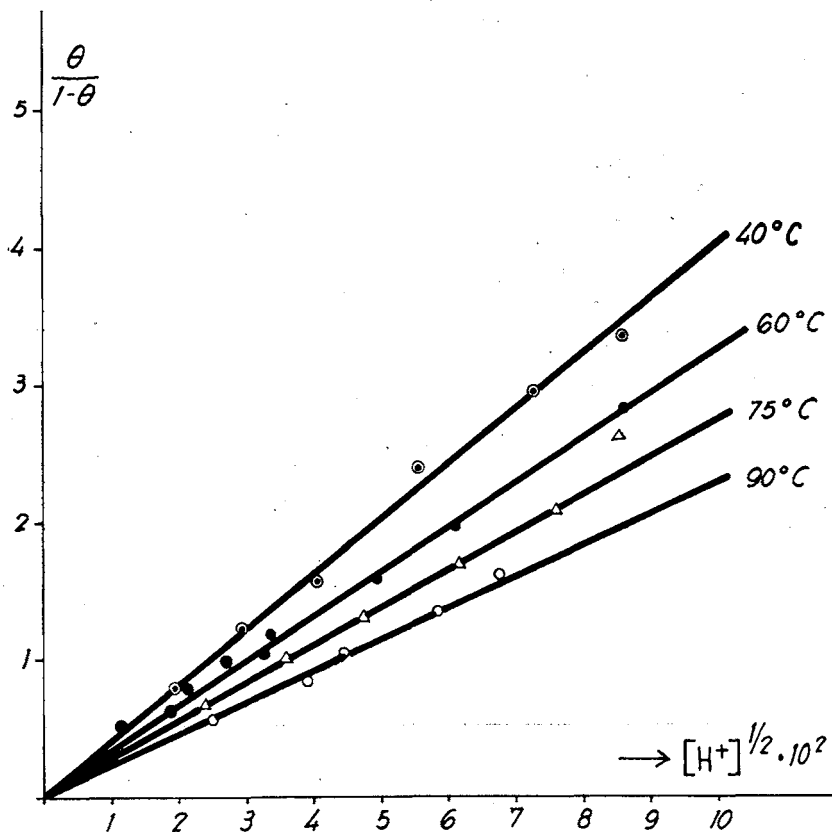


Fig. 9

Determinación gráfica de K_2 . Acido clorhídrico Meraklon DR

AFINIDAD ESTANDAR Y CALOR DE REACCION

Según ideas de Gilbert y Rideal (5) aplicadas por L. Peters y G. Lister (3) en un trabajo de absorción de ClH por la lana, la afinidad estandar, cuando ésta no es constante a lo largo de la isoterma de equilibrio, viene dada por $-\Delta\mu^\circ = 2,3 RT \text{ pH}$, resultado que se encuentra al tomar $\theta = 0,5$.

En la tabla 5 se recogen los datos fundamentales para el cálculo de las afinidades y calores de reacción. Estos últimos se han calculado con la gráfica de la Fig. 10 y la ecuación siguiente:

$$H^\circ = \frac{\frac{\Delta\mu_2^\circ}{T_2} - \frac{\Delta\mu_1^\circ}{T_1}}{1/T_2 - 1/T_1}$$

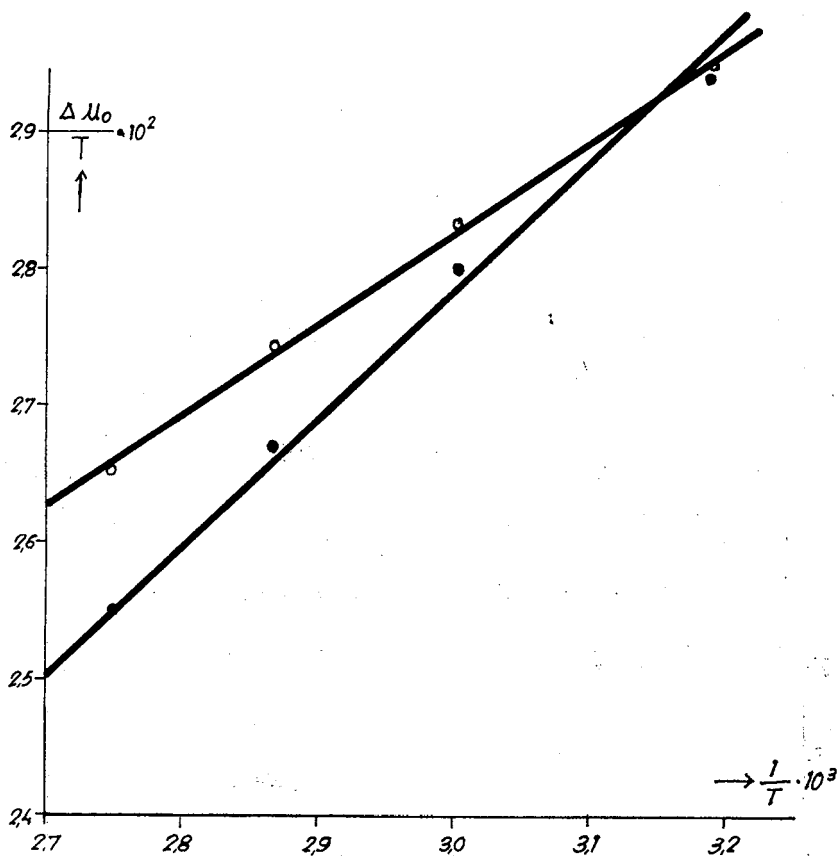


Fig. 10

Cálculo gráfico de los calores de reacción a partir de las afinidades estandar

- ○ ○ Acido acético
 • • • Acido clorhídrico

TABLA 5

$t^{\circ}C$	$T^{\circ}K$	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	pH	$-\Delta\mu^{\circ}$	$\frac{\Delta\mu^{\circ}}{T}$	$-H^{\circ}$	pH	$-\Delta\mu^{\circ}$	$\frac{\Delta\mu^{\circ}}{T}$	$-H^{\circ}$
40	313	3,19	3,24	9,23	0,0294		3,24	9,25	0,0295	
60	333	3,003	3,08	9,33	0,0280	9,3	3,11	9,40	0,0283	6,6
75	348	2,87	2,94	9,31	0,0267		3,01	9,50	0,0274	
90	360	2,75	2,80	9,20	0,0255		2,92	9,65	0,0265	

3.º CINÉTICAS DE ABSORCIÓN DE ACIDO ACETICO A pH CONSTANTE

Como indicamos en la introducción, esta parte del trabajo se ha realizado también con fibra de Nylon 66. Con los resultados experimentales se han construido gráficas como las de la Fig. 11. Sobre los tramos rectos se han calculado las constantes de velocidad correspondientes a la ecuación $ml = K \cdot t^{1/2}$ que figuran en las tablas VI y VII, y por último a partir de los datos de las citadas tablas se ha construido la Fig. 12 que relaciona los pH con los pK.

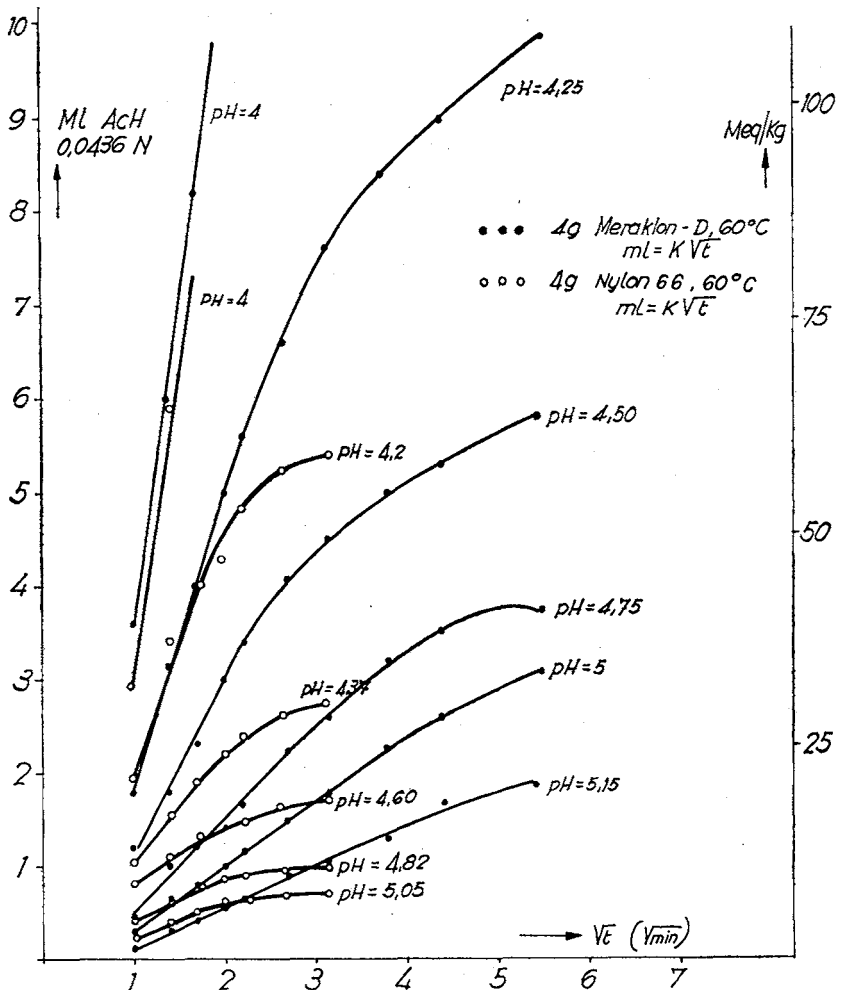


Fig. 11

Cinéticas de absorción a pH constante. Acido acético Meraklon DR y Nylon 66

TABLA VI

40°C			60°C		
pH	K	pK	pH	K	K
5,15	0,217	0,665	5,25	0,44	0,370
5,82	0,36	0,445	5,00	0,70	0,155
4,68	0,46	0,338	4,75	1,10	—0,041
4,45	0,87	0,060	4,50	1,60	—0,205
4,20	1,62	—0,222	4,25	2,70	—0,430
4,00	2,80	—0,455	4,00	8,20	—0,914

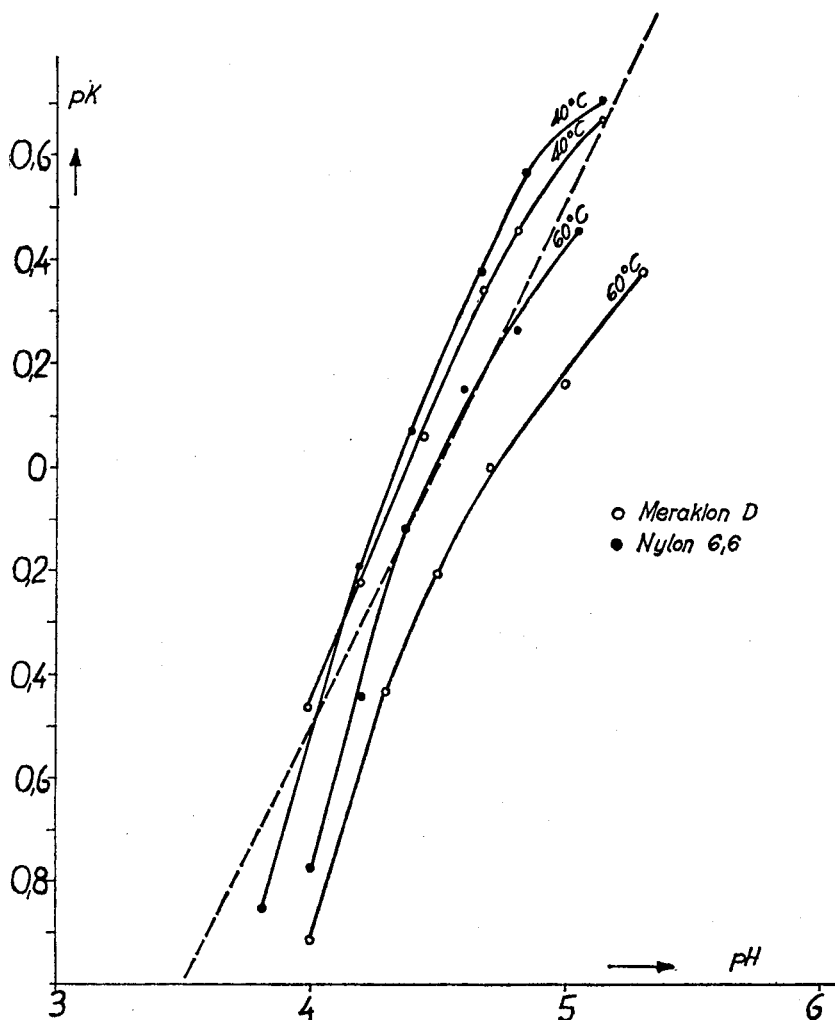


Fig. 12

pK en función del pH, en la absorción del ácido acético a pH constante por el Meraklon DR y el Nylon 66

TABLA VII

40°C			60°C		
pH	K	pK	pH	K	K
5,15	0,20	0,700	5,05	0,35	0,456
4,85	0,273	0,565	4,82	0,55	0,260
4,68	0,425	0,370	4,60	0,70	0,155
4,40	0,86	0,065	4,37	1,30	—0,115
4,20	1,57	—0,195	4,20	2,80	—0,446
3,80	7,20	—0,850	4,00	6,00	—0,778
5,15	0,217	—0,455	5,25	0,44	—0,914

Los resultados de las cinéticas de absorción de ácido acético por la fibra Meraklon DR en presencia de acetato sódico 0,02 molar para lograr la solución reguladora del pH pueden observarse en la Fig. 13. En este caso se ha prescindido de la evaluación de las constantes de velocidad, debido a que el proceso es muy rápido, dificultando la obtención de puntos suficientes en los primeros tiempos de la cinética para la construcción de las gráficas correspondientes.

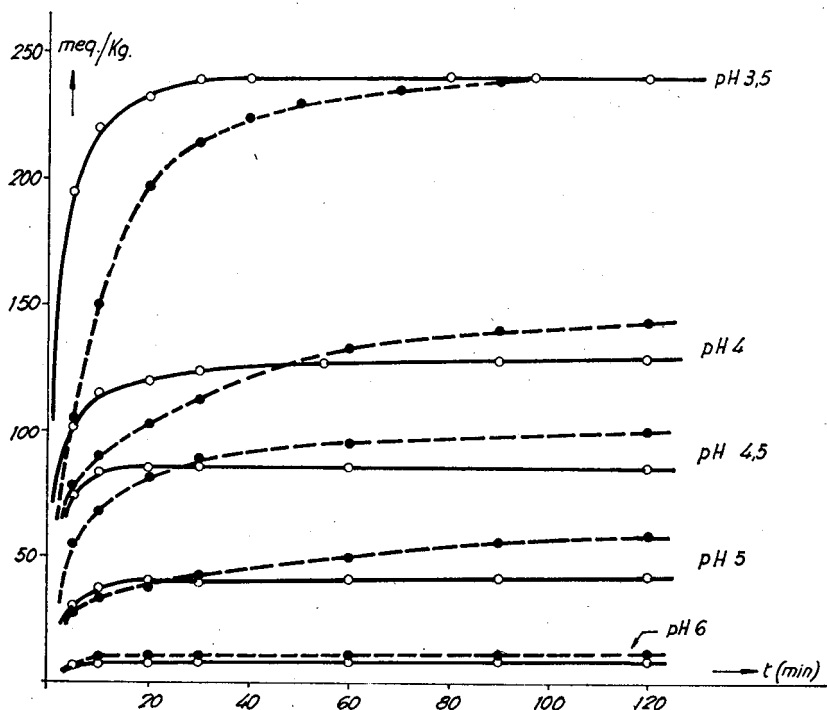


Fig 13

Cinéticas de absorción de ácido acético en presencia de acetato sódico 0,02 molar a distintos pH por la fibra Meraklon DR

---●--- 60 °C
 —○—○— 100 °C

DISCUSION

VALORACION DEL MERAKLON DR CON ACIDO CLORHIDRICO

La fibra Meraklon DR frente al clorhídrico, por lo que se refiere a la absorción de ácido al estado de equilibrio, presenta una reactividad intermedia entre la lana y el Nylon (Fig. 2), habiéndose encontrado una saturación de 250 miliq/Kg de fibra, mientras que para la lana asciende a 800 meq/Kg y para el Nylon utilizado en este trabajo 32 meq/Kg sobre grupos —NH_2 .

La naturaleza de los grupos básicos, así como el número de meq/Kg de la fibra Meraklon DR es desconocida, pero según análisis efectuados en Sandoz, S. A. (Suiza), la fibra objeto de estudio, tiene un 0,48 % de nitrógeno, lo que significa que cuenta con 343 meq/Kg de fibra, suponiendo que todo el nitrógeno tuviese naturaleza básica. La diferencia entre los miliequivalentes calculados y encontrados resulta ser del 27 %; esta diferencia no es muy sencilla de justificar pues como dijimos anteriormente no se conoce la sustancia que modifica la fibra; solamente nos limitaremos a señalar tres aspectos que en cierto modo pueden explicarla, aunque sólo sea de una forma cualitativa. El primero, hace referencia a los resultados experimentales de Vall y Berensniewez (4) con ácido clorhídrico sobre Nylon, que encuentran diferencias del 15 % entre los miliequivalentes valorados conductimétricamente disolviendo la fibra en fenol y los encontrados por valoración directa. El segundo, el hecho, que comentaremos posteriormente, de encontrar a pH altos valores superiores en los pH de los baños residuales medidos con pH metro, que los calculados por medio de potenciometrías, deduciéndose que la materia de naturaleza básica que modifica la fibra se descompone o se desorbe hacia el baño, o también que la fibra lleva aditivos o impurezas de naturaleza básica débil que no se eliminan totalmente en el lavado previo. Este fenómeno no se ha observado a pH bajos; naturalmente, aunque exista en mayor grado, la supuesta base débil no modificaría sensiblemente el pH por naturaleza poco preciso. Por último, la tercera razón es sencillamente, la posibilidad de que exista nitrógeno sin naturaleza básica suficiente para fijar protones a los pH en que se realizaron las experiencias.

ISOTERMAS DE EQUILIBRIO

Las isotermas de equilibrio, Figs. 3 y 4, para ambos ácidos, en las zonas de pH estudiadas, presentan características semejantes a las de la lana, no habiéndose encontrado puntos de inflexión como en el Nylon con ClH. Las pendientes de las rectas $\log. \text{ } \ominus/1 \text{ — } \ominus$ frente al pH, son del orden de la unidad para el ácido acético y de 0,5 para el ácido clorhídrico. Ello permite aplicar el mismo tratamiento termodinámico que el propuesto por Wall y Berensniewez (4) para el Nylon con ClH, que aunque empírico es adecuado bajo el punto de vista práctico, que es precisamente el fin que nos proponemos en este trabajo.

En el caso de Meraklon DR, además de las dificultades que encierran estos problemas, estudiados por numerosos investigadores sin una solución convincente, hay que añadirle como decíamos anteriormente, el desconocimiento de la estructura de la sustancia que modifica la fibra, y el franco desacuerdo entre los pH de los baños residuales medidos y calculados. Por tanto siguiendo las líneas eminentemente prácticas del presente trabajo, se ha prescindido de cualquier especulación teórica, ya que sería necesario un control más riguroso del proceso que no justificaría de ninguna manera los resultados, pues se razonaría hipotéticamente.

Siguiendo este criterio se han elegido como pH de los baños los medidos con pHmetro, y como cantidad de ácido absorbido la calculada por potenciometrías directamente sobre los baños iniciales y finales. Se ha hecho de este modo, porque la cantidad de ácido absorbido depende del pH, suponiendo despreciable la influencia de la sustancia de base débil presente en el baño; por otra parte, el ácido neutralizado por la citada base se puede valorar con sosa en las potenciometrías.

De todas estas consideraciones se deduce que los valores de las constantes de equilibrio y afinidades, tablas III, IV y V, carecen de sentido cuantitativo, ya que la afinidad depende de la constante de equilibrio y si ésta varía según la ecuación que se adopte, también lo harán las afinidades. No ocurre lo mismo con los calores de reacción, ya que éstos no dependen de las unidades en que vengan dadas las constantes de equilibrio o afinidades, por consiguiente los valores encontrados pueden ser representativos del proceso. Compárese los resultados de las tablas III y IV con los de la tabla V, obtenidos los primeros según los razonamientos de Wall y Berensniewez (4) y los segundos a partir de las afinidades estandar, ambos son bastante concordantes.

Los calores de reacción de la fibra Meraklon DR con los ácidos acético y clorhídrico alcanzan valores de 6 y 10 Kcal/mol respectivamente. Estos datos son del orden de los encontrados por otros autores sobre lana y Nylon (3) y (4). Es de hacer notar que el calor de reacción del ácido clorhídrico es mayor que el correspondiente al ácido acético, lo cual parece indicar que la reacción es más exotérmica con ClH que con CH₃—COOH. Con respecto al ácido acético con otras fibras no se tienen datos de referencia; de todos modos los resultados están de acuerdo con la naturaleza de los ácidos; mayor calor de reacción para el ácido más fuerte.

CINETICAS

Como señalamos en la introducción las cinéticas con ácido acético a pH constante en ausencia de sal se realizaron paralelamente con fibra de Nylon. Los resultados ponen de manifiesto que el comportamiento es similar para ambas fibras, notándose las diferencias que se preven de la gráfica de valoración Fig. 2. En efecto, las constantes de velocidad $K = C_{t/t}^{1/2}$ son mayores con Meraklon DR que con Nylon, como cabría esperar si se tiene en cuenta que la fibra polipropilénica para el mismo pH presenta mayor número de miliequivalentes de ácido absorbidos.

En cuanto a la rapidez con que se realizan estos procesos podemos indicar que el Nylon presenta tiempos medios inferiores que el Meraklon DR, sin embargo, para tiempos iguales la fibra polipropilénica absorbe bastante más cantidad de ácido que la poliamídica.

Con objeto de estudiar la influencia del pH en la cinética de absorción del ácido se han planteado las siguientes ecuaciones

$$K = \text{cte} [\text{H}^+]^n$$

de donde

$$\text{pK} = -\log. \text{cte} + n\text{pH}$$

y se ha construido la gráfica de la Fig. 13, colocando los pK frente a los pH. En la citada gráfica se observa que los puntos experimentales comprendidos entre los pH 4,25 y 5 se distribuyen aproximadamente sobre rectas de pendiente igual a la unidad (línea de trazos), lo que indica que las constantes de velocidad son directamente proporcionales a la concentración de hidrogeniones, y teniendo en cuenta

la naturaleza de las constantes de velocidad se puede afirmar que el cuadrado de la cantidad de ácido absorbido en la unidad de tiempo es directamente proporcional a la concentración de hidrogeniones. Para pH inferiores a 4,25 la pendiente tiende a alcanzar el valor dos, resultando que el cuadrado de la cantidad de ácido absorbida en la unidad de tiempo es proporcional al cuadrado de la concentración de hidrogeniones. Estas consideraciones ponen de manifiesto que el incremento de la concentración de hidrogeniones es más eficaz en la cinética a pH bajos que a pH altos, lo cual está de acuerdo con la forma de las isoterms de absorción que precisamente en esta zona de pH la pendiente sufre un cambio brusco.

Por último, de las cinéticas con solución tampón acetato sódico 0,02 molar y ácido acético hasta lograr el pH adecuado, sobre la fibra Meraklon DR, que aparecen en la Fig. 13, se deduce que para el mismo pH, existe una mayor absorción de ácido acético al estado de equilibrio, que la que muestran las isoterms de la Fig. 3 con ácido solo. Este hecho parece estar en concordancia con los resultados de Larose y Donovan (6) con ácido acético en presencia de acetato sódico sobre lana.

Respecto a la rapidez del proceso, no es posible establecer comparaciones, puesto que los datos de las cinéticas a pH constante en ausencia de sal de la Fig. 11, son la suma de los miliequivalentes absorbidos por la fibra más los gastados en la neutralización de la ya citada sustancia básica que se desorbe; no obstante, ambos procesos son rápidos con tiempos medios de absorción del orden de cinco a diez minutos.

CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos en las experiencias, así como de la discusión de los valores hallados, se pueden sacar las siguientes conclusiones.

— La fibra de Meraklon DR presenta frente al ácido clorhídrico una absorción al estado de equilibrio de 250 meq/K de fibra. Esta reactividad puede considerarse intermedia entre la de la fibra de lana (800 meq/Kg) y la del Nylon 66 (32 meq/Kg).

— Las isoterms de equilibrio del Meraklon DR en presencia del ácido clorhídrico y acético, en las zonas de pH estudiadas presentan características muy semejantes a las de la lana, no habiéndose encontrado puntos de inflexión como en el caso del Nylon con ácido clorhídrico.

— Los colores de reacción del Meraklon DR con los ácidos clorhídrico y acético, son más representativos de la reactividad de la fibra con dichos ácidos que las afinidades y alcanzan los valores de -10 y -6 Kcal/mol respectivamente, lo que indica que la reacción con el primero de dichos ácidos es más exotérmica que con el segundo.

— Del estudio cinético comparativo entre el Meraklon DR y el Nylon 66, se deduce que esta última fija el ácido acético a pH constante más rápidamente que el Meraklon DR, pero la cantidad de ácido fijada es mucho mayor en esta fibra, para tiempos iguales de contacto con el ácido.

— Las soluciones a pH constante obtenidas con acetato sódico y ácido acético producen en el Meraklon DR una absorción más fuerte de ácido que cuando se emplea ácido acético solo.

BIBLIOGRAFIA

- (1) F. Fordemwall, Metropolitan Section: Am. Dyestuff. Rep., **54**, 107 (1965).
- (2) Sandoz, comunicación privada.
- (3) L. Peters y G. H. Lister: Disc. Faraday Soc., **16**, 24 (1954).
- (4) F. T. Wall y A. Berensniewiez: J. Phys Chem., **60**, 692 (1956).
- (5) Gilbert y Rideal: Proc. Roy. Soc. A., **182**, 335 (1944).
- (6) Larose y Donovan: J. S. D. C., **79**, 418 (1963).