

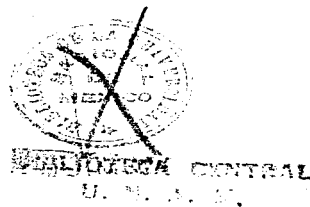
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

Escuela Nacional de Ciencias Químicas



*Los Compuestos del Azufre
en la Seda Viscosa*

T E S I S



que para el examen profesional de QUIMICO presenta

JOSE GURAIEB SHIBLE

1 9 5 0

1531



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Con cariño
A mis padres.
a quienes debo mi carrera.

A mis maestros.
A mis hermanos
y compañeros.

S U M A R I O :

- I.—INTRODUCCION.
- II.—SU IMPORTANCIA EN LA DISOLUCION.
- III.—SU INFLUENCIA EN LA MADURACION.
- IV.—EXPERIMENTACION.
- V.—SU ELIMINACION.
- VI.—CONCLUSIONES.
- VII.—BIBLIOGRAFIA.

INTRODUCCION:

QUIERO indicar antes de empezar el presente estudio, que bajo la denominación de Azufre, me referiré a todas las formas en que este elemento interviene ya sea libre o combinado, en las reacciones Químicas y Físico-Químicas que se verifican en el proceso industrial de elaboración de la seda Viscosa.

En la mayor parte del citado proceso, encontramos compuestos del Azufre, de tal manera que la importancia de éstos es definitiva no sólo por determinar en forma considerable la calidad del producto final, sino porque de ellos dependen muchas de las propiedades de los productos intermedios (Xantato y Viscosa).

Me ocuparé en primer término del empleo del CS_2 como agente solubilizante de la celulosa, después de la maduración de la Viscosa; en donde la importancia del Azufre llega a un máximo pues es aquí donde se determina si, la Viscosa es adecuada para pasar a las máquinas de hilatura, por tanto será aquí donde ampliaré mi estudio.

Posteriormente continuaré tratando sobre el papel que desempeña el elemento citado durante las operaciones

de coagulación, así como el efecto que produce su presencia en la fibra y finalmente los procedimientos de que se vale la industria para eliminarlo del producto terminado.

La parte experimental de este trabajo, está integrada principalmente, por la preparación de una serie de Viscosas que contienen distintas pero definidas cantidades de Azufre, con el propósito de que siendo éste el único factor variable, puedan observarse los cambios provocados por esta variación.

Creo conveniente indicar que el CS_2 , materia prima de primera importancia en el presente estudio, así como todas las materias primas que intervienen en el proceso que nos ocupa, deben tener un alto grado de pureza, pues impurezas metálicas actúan como catalizadores haciendo variar considerablemente la velocidad de las reacciones, no pudiéndose por tanto tener control alguno ni en el estudio ni en el proceso.

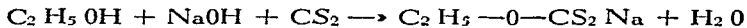
25 25

Su importancia en la disolución

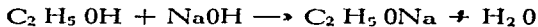
SIENDO la celulosa una materia prima insoluble en agua o en álcalis diluídos, fué necesario buscar el medio de disolverla en algún solvente del cual se pudiera recuperar con ciertas ventajas sobre otros solventes conocidos.

Es aquí en donde el CS_2 desempeña un papel tan importante que permite al combinarse con el álcali-celulosa la formación de una sal doble del ácido ditiocarbónico, conocida con el nombre de Xantato de Celulosa, el cual ya es soluble por decirlo así, pues en realidad el Xantato de Celulosa forma con agua o con álcalis diluídos soluciones coloidales, para dar un líquido de muy alta viscosidad que recibe el nombre de Viscosa.

El mecanismo de la reacción Química ha sido explicado mediante la analogía que existe entre la celulosa y los alcoholes monovalentes:

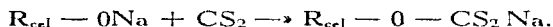


se supone primero la formación del alcoholato:



reacción reversible por la marcada tendencia del alcoholato de sodio a hidrolizarse, pero si la reacción anterior se hace en presencia de sulfuro de Carbono, el equi-

librio se desplazará hacia la derecha. Reacciones semejantes se obtienen con otras clases de alcoholes. La reacción con la celulosa sería:

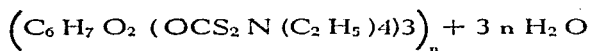
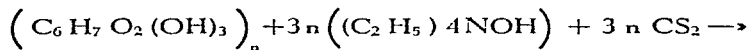


Lo anterior suponiendo que el compuesto $R_{cel} - O - Na$ sea el que se forma en la mercerización.

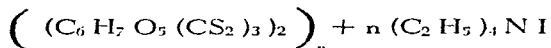
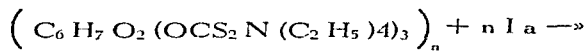
Estudios hechos en Rayos X, muestran diagramas diferentes para la celulosa antes y después de la mercerización, lo cual es evidencia de la formación de un compuesto Químico, aunque no se sabe con exactitud si el compuesto formado corresponde a la fórmula $R_{cel} - O - Na$ ó $R_{cel} - O - NaOH$, debido a la dificultad que hay para determinar exactamente la cantidad de Hidróxido de Sodio que ha entrado en combinación con la celulosa. No es importante para fines prácticos cuál de las dos fórmulas anteriores es la correcta, pues siempre se obtiene un Alcalicelulosa con un exceso de $NaOH$.

En la reacción que da lugar al Xantato de Celulosa usado en la industria, el grado de substitución de acuerdo con los análisis está en la relación de 1 : 2, una molécula de CS_2 por dos residuos glucósicos, sin embargo se puede lograr, como con otros esteres de la celulosa, mayor grado de substitución.

Si la celulosa se disuelve en Hidróxido de tetraetil amonio, se logra al reaccionar con el CS_2 el trixantato de celulosa y trietil amonio:



que por oxidación con Iodo forma un compuesto tri-
xantógeno:



en el cual cada uno de los tres oxidrillos libres de la celulosa se ha combinado con una molécula de CS_2

La reacción de Xantogenación, es de naturaleza coloidal, reacciona la celulosa hinchada en la mercerización con el CS_2 y mientras mayor sea el grado de este hinchamiento mayor es el rendimiento de la reacción porque mayor es el número de OH que pueden ser sustituidos; la superficie de contacto es mayor. Acabamos de ver en los párrafos anteriores el caso de la celulosa dispersa en Hidróxido de tetraetil amonio, caso en el que todos los $-OH$ libres están en disposición de reaccionar.

Desde el punto de vista de preparar el alcalicelulosa para la Xantogenación es de gran importancia la concentración de la Sosa usada en la mercerización, es decir se debe usar la concentración óptima para el hinchamiento, teniendo en cuenta desde luego que no sean afectados por el uso de esta concentración otros factores.

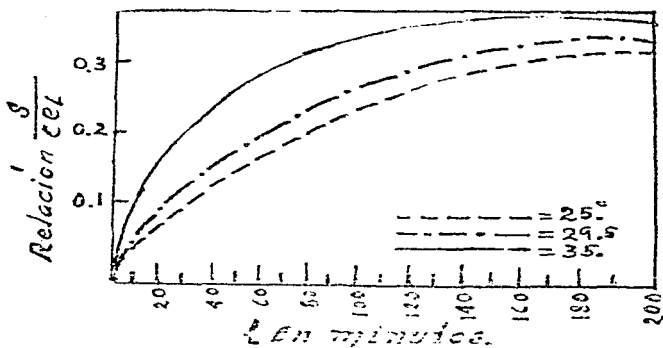
Para aclarar lo anterior diré que las experiencias demuestran que el hinchamiento máximo producido en la pulpa de madera se verifica usando Hidróxido de Sodio en una concentración de 18%, pero debemos tener en cuenta que mientras mayor sea el hinchamiento mayor dificultad mecánica tendremos en la prensada de la pulpa (prensada hecha para remover el exceso de $NaOH$); por otro lado de acuerdo con diferentes condiciones que

usa cada fábrica, la alcalinidad requerida para el alcalicelulosa puede o no estar dada por la concentración óptima del Hidróxido de Sodio usado en la mercerización.

La Reacción de Xantogenación depende grandemente del tiempo de contacto así como el porcentaje de CS_2 agregado (calculado sobre base celulosa); también influye la temperatura hasta cierto límite ($40^\circ - 50^\circ C$) a partir del cual el Xantato se descompone para liberar CS_2 . La base de lo anterior se funda en las experiencias siguientes:

Un exceso de CS_2 fué agregado a una muestra de alcalicelulosa como la usada comunmente en la industria (15.5% de NaOH y 31.5% de celulosa) y fué dejado reaccionar por un tiempo determinado a una temperatura de $29.5^\circ C$.

En muestras tomadas cada diez minutos durante 300 minutos y después con intervalos mayores para ser analizadas, en CS_2 y celulosa, el primero por el método gravimétrico (oxidación para transformar azufre en sulfatos y precipitación con $BaCl_2$), se vió el aumento en el contenido de Azufre del alcalicelulosa a medida que aumentaba el tiempo de contacto. Hechas las pruebas anteriores a diferentes temperaturas, se vió también que con el aumento de temperatura la reacción era más rápida, esto se muestra en la gráfica siguiente, en donde la relación azufre/celulosa es el cociente azufre/celulosa, siendo S la cantidad de gramos de Azufre y el denominador el peso molecular del resto glucósido.



La muestra con 105 minutos de tiempo que es el que normalmente se emplea en la industria arroja según la gráfica a 25 grados un cociente Azufre/celulosa de 0.243 y a 29.5 grados Centigrado un cociente de 0.268; o sea que a 27°C, si el cociente Azufre/Celulosa fuera el promedio como lo es la temperatura, sería 0.255 que está muy cercano a la relación 1:2. Una molécula de CS_2 por dos residuos glucósidos que previene la teoría.

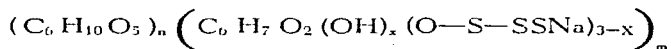
Los radicales -CSS no se sustituyen en determinado lugar de la molécula glucosa, según unos autores el radical mencionado se substituye en el átomo de carbono no. 2, según otros en el no. 6 y hay quienes afirman que lo hace indistintamente.

La relación 2:1 (dos moléculas de residuo glucósido por una molécula de NaOH) que arrojan los análisis de alcalicelulosa está de acuerdo con la teoría en este caso acerca de que la celulosa cristalizada y amorfa están en la celulosa en la relación 1:1 y solamente reac-



cionan los -OH de la parte amorfa para dar también un compuesto con el CS₂ que está en la relación 1: 2.

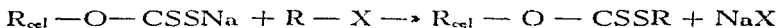
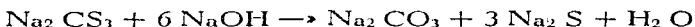
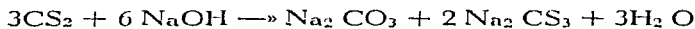
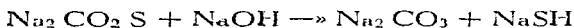
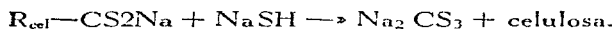
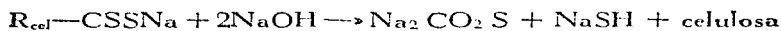
Concluyendo, solo la mitad de la cantidad de celulosa se combina con el Sulfuro de Carbono para formar el Xantato de Celulosa en la reacción que tiene lugar en los procesos industriales y si todo el Xantato (mezcla de Celulosa Xantogenada y sin Xantogenar) es soluble, es por la acción peptizante que las moléculas de Xantato ejercen sobre las moléculas de celulosa que no reaccionaron con el NaOH ni con el CS₂. Según lo expuesto, la fórmula para un Xantato de Celulosa sería:



donde $(C_6 H_{10} O_5)_n$ es la parte cristalizada de la celulosa que no reacciona y la expresión entre paréntesis grandes muestra la parte amorfa de la celulosa, probablemente colocada en la molécula de tal manera que rodea a la parte cristalizada.

No se ha aceptado que en la Xantogenación se forme entre la celulosa y el CS₂ un compuesto químico, según afirman algunos autores, sino que el CS₂ en estado gaseoso queda absorbido por el Alcalicelulosa y la reacción química de formación de Xantato de celulosa tiene lugar en la disolución del mismo y la explicación que se da a este hecho es que los diagramas obtenidos por los rayos X son iguales para alcalicelulosa tratada con CS₂ y para alcalicelulosa no tratada.

Durante la Xantogenación, se forman también una serie de reacciones secundarias, ya sea entre el NaOH y el CS₂ o reacciones provocadas por el mismo Xantato; así como reacciones con metales pesados que constituyen las impurezas.



substancias que dan el color naranja que presenta el Xantato industrial, pues el Xantato de celulosa puro es blanco.

Entre otros factores que afectan la Xatogenación, son de mencionarse, en primer lugar, la concentración de NaOH usado en la mercerización, el cual debe tener una concentración tal que se forme un compuesto que vaya a reaccionar con el CS₂; pues se ha encontrado cuando la concentración de Hidróxido de Sodio está abajo de ciertos límites (16-20%) que el alcalicelulosa resultante es incapaz de reacción con el CS₂; dando lugar a un compuesto que al tratar de disolver para formar la Viscosa, presenta muchas partes sin disolver.

En realidad para la reacción química, no se requiere una concentración de Hidróxido de sodio muy elevada (16-20%) y la razón de su uso es meramente física, pues además del hinchamiento que produce en la celulosa ya mencionado y de que da al alcalicelulosa la alcalinidad requerida para la mejor conveniencia de todos los diferentes procesos; facilita la dispersión del agente Xatogenante en la estructura fibrosa de la celulosa.

Es muy importante también un buen desmenuzamiento de alcalicelulosa, pues un desmenuzamiento imperfecto impide un buen contacto entre el alcalicelulosa y el Sul-

furo de Carbono, por no poder penetrar éste en las partes interiores de las partículas de alcalicelulosa.

Influye también, en la Xantogenación la maduración del alcalicelulosa, pues durante este tiempo, las cadenas de alcalicelulosa son acortadas por ocurrir una depolimerización.

Este acortamiento es debido a la debilitación de las uniones glucosídicas debido a la introducción del Oxígeno del aire, al verificarse la ruptura quedan más grupos $-OH$ en disponibilidad de reaccionar.



Su influencia en la maduración.

EL Xantato de celulosa del que he hablado, se disuelve en solución de Hidróxido de sodio (3-4%) para obtener la Viscosa, que es un emulsoide, en donde la fase dispersa es el Xantato de Celulosa; y como tal presenta las características del estado coloidal.

La Viscosa recién disuelta es muy inestable y relativamente difícil de coagular, de modo que es necesario dejarla madurar bajo ciertas condiciones con objeto de tenerla en las condiciones óptimas para hilarse. Estas condiciones óptimas son variables de acuerdo con las características de cada fábrica, dependiendo principalmente de la clase de materias primas usadas, composición de la Viscosa y fines del proceso y el tiempo de maduración que generalmente se sigue en la industria varía entre 24 y 72 horas a una temperatura que varía entre 17 y 22° C.

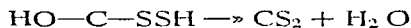
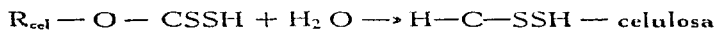
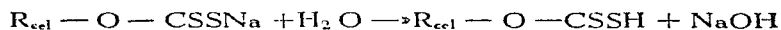
La maduración implica una serie de cambios Químicos y Coloidales que dan por resultado una Viscosa más fácil de coagular que la recién preparada; maduración que, por la inestabilidad de la Viscosa tiende a seguir adelante, no puede seguir indefinidamente pues se llegaría a la coagulación espontánea de la Viscosa.

Entre los cambios químicos que sufre la Viscosa, el más importante es la descomposición espontánea del Xantato de Celulosa para liberar Sulfuro de Carbono y por consiguiente regenerar la celulosa. La descomposi-

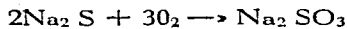
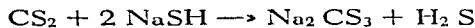
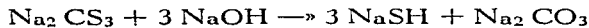
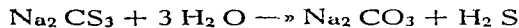
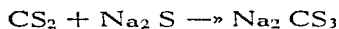
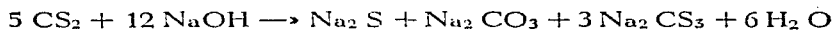
ción como reacción hidrolítica que es (base fuerte y ácido débil) continua hasta alcanzar su equilibrio de acuerdo con:

$$\frac{(\text{Xantato de sodio y celulosa}) (\text{H}_2\text{O})}{(\text{Acido Xántico}) (\text{NaOH}) (\text{celulosa})} = K$$

en vista de que el ácido Xántico es inestable y se descompone para liberar CS_2 , la reacción continua hasta la regeneración total de la celulosa, de acuerdo con:



De acuerdo con lo expuesto podemos anotar que el CS_2 que está combinado con la celulosa va disminuyendo gradualmente a medida que progresa la maduración, el CS_2 total permanece prácticamente constante (se pierde lo que logra ser eliminado por el vacío al cual es sometida la Viscosa durante la maduración) y aumenta la cantidad de subproductos (principalmente tritocarbonato de sodio) pues el CS_2 liberado reacciona con el NaOH libre para dar lugar a una serie de reacciones secundarias como se expresa a continuación



Es importante hacer notar que tenemos en el sistema, CS_2 libre y alcalicelulosa parcialmente Xantogena-

da que reaccionan también entre sí para dar nuevas cantidades de Xantato de Celulosa, lo que retarda la maduración. Es obvio entonces que para retardar la maduración basta agregar nuevas cantidades de CS_2 al sistema, aunque desde luego éste no es un procedimiento práctico.

El Hidróxido de sodio, por el contrario, acelera la maduración pues reacciona con los grupos CS_2 (para formar los subproductos) forzando la reacción de descomposición hacia la derecha.

Conjuntamente a los cambios químicos e íntimamente relacionados con éstos, se desarrollan en la Viscosa durante la maduración los cambios coloidales.

Uno de los principales objetos de la maduración es obtener una viscosa con una Viscosidad óptima (de acuerdo con las condiciones de cada Fábrica) para hilarse, dependiendo la Viscosidad de un gran número de factores, siendo los principales la Temperatura y el grado de polimerización de la celulosa en la Viscosa, grado de polimerización que está determinado por la calidad de la Pulpa de madera y el tiempo y la temperatura de envejecimiento que se le da al alcalicelulosa.

Recién disuelto el Xantato de Celulosa, la viscosidad es muy alta y la caída inicial de la Viscosidad se ha explicado en la forma siguiente: En el mezclado el Xantato se disuelve sólo aparentemente necesitándose más tiempo para que el Xantato quede totalmente disuelto, éste tiempo es el que precede a la disolución, de tal manera que la viscosidad baja a medida que aumenta el grado de dispersión del Xantato de celulosa.

Otra razón que se ha dado para explicar la caída de la Viscosidad es que durante el tiempo siguiente a la disolución, se verifica una deshidratación de las partículas de celulosa, debido al $NaOH$; entonces aumenta el agua libre del sistema aumentando por tanto la movilidad de las partículas de celulosa.

Cuando la Viscosidad ha alcanzado un mínimo, empieza a subir debido a que el NaOH reacciona con el Sulfuro de Carbono, las partículas de celulosa se hidratan nuevamente; la relación azufre/celulosa se vuelve cada vez menor; la cantidad de celulosa regenerada coloidal dispersa se vuelve cada vez mayor; entonces el grado de dispersión de la celulosa en el sistema disminuye debido a la asociación y agregación de las partículas de la misma hasta que se observa la coagulación total.

Muy importante es también el cambio que presenta la Viscosa en lo que respecta a sus propiedades de coagulación.

Como ha quedado asentado la Viscosa recién preparada es difícil de coagular; a medida que progresa la maduración va siendo cada vez más fácil de coagular en virtud de la disminución de la solubilidad de la fase dispersa y de la cantidad de sales formadas cada vez mayor, sales que como electrolitos que son coagulan la Viscosa por sí mismos. Siendo el -CSSNa, el factor solubilizante de la molécula del Xantato, cada vez menor en virtud de la separación espontánea de estos grupos; va aumentando el número de moléculas de celulosa hidratada insoluble hasta que merced a sus fuerzas de atracción se aproximan entre sí para formar un gel de moléculas hidratadas de celulosa.

Durante la maduración de la Viscosa, el carácter hidrofílico de ésta disminuye y se vuelve cada más hidrofóbico, cambio que se manifiesta en que cuando el Xantato está recién disuelto no es descompuesto por ácidos débiles tales como el Acético, Fórmico, CO₂, etc.; a medida que la maduración avanza, se alcanza un punto en donde una solución de ácido acético coagula la Viscosa; necesitándose a medida que la maduración sigue avanzando cantidades menores de los ácidos citados para la coagulación.

Los alcoholes metílico y etílico coagulan también la Viscosa dándose como explicación la deshidratación.

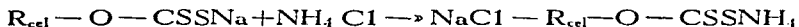
Las sales inorgánicas coagulan la Viscosa, debido a la deshidratación de la fase dispersa, con mayor facilidad mientras mayor sea el tiempo de maduración. Esta propiedad se aprovecha para controlar la maduración, habiendo varios métodos y reactivos para hacerlo; los más usuales son los siguientes:

Indice de sal que da la concentración de una solución de Cloruro de sodio que es exactamente suficiente para coagular una porción pequeña y definida de Viscosa que es dejada caer dentro de un recipiente que contenga dicha solución.

Indice de Hottenroth o Indice de Cloruro de Amonio, basado en el número de centímetros cúbicos de una solución de Cloruro de amonio al 10% que es necesario para coagular 20 gramos de Viscosa que se encuentran suspendidos en un volumen de 30 cc de agua. En este caso el Cloruro de amonio reacciona con el NaOH libre del sistema:

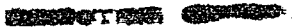


después, con el átomo de sodio que se encuentra unido a la molécula de Xantato:



obteniéndose el punto final en el momento en que la Viscosa está totalmente coagulada. El número de cc usados nos da directamente el Indice de maduración.

El método de Hottenroth para determinar el Indice de maduración de la Viscosa es más exacto y está más ligado con la composición de la Viscosa que el anterior.



Siendo estos métodos medidas relativas de la maduración existen, para cada Viscosa, curvas que relacionan el Índice de maduración ya sea de sal o de Cloruro de Amonio con el grado de maduración de la Viscosa y por consiguiente del Azufre combinado, pues como hemos dicho el grado de maduración nos indica el contenido de Azufre en la Viscosa. Digo para cada Viscosa porque el Índice varía con la composición de las diferentes Viscosas, es decir los contenidos de celulosa y NaOH diferentes hacen variar el Índice.

Con las curvas mencionadas se puede saber fácil y rápidamente el grado de maduración de una Viscosa con sólo determinar el Índice, pues la determinación de Azufre combinado no es adecuada para análisis de rutina. Para las Viscosas que preparé y de las que me ocuparé en la parte experimental, la curva que relaciona el Índice de maduración con el contenido de azufre combinado, fué construida de acuerdo con datos experimentales, es la curva no. 1 que se encuentra al final de este trabajo.

El control de la maduración es muy importante ya que si se quiere obtener una calidad uniforme en el producto, debe hilarse la Viscosa con el mismo Índice y se sabe por esta determinación si la Viscosa está o no en ese punto que hace que el hilo de artisela tenga mejores propiedades en lo que respecta a Elongación, resistencia, Facilidad y uniformidad de teñido, etc., etc.

La maduración en los procesos industriales se tiene generalmente entre 1.15% y 1.30% de azufre combinado (llamado también azufre de Xantato) variando con los diferentes fines del proceso y corresponden a Índices de Hottenroth entre 9 y 11 dependiendo de las diferentes Viscosas.

Experimentación

LA parte experimental de este trabajo consistió como he explicado antes, en preparar una serie de Viscosas con diferentes pero definidas cantidades de Azufre; para apreciar la influencia de este elemento o de sus compuestos en la maduración de la Viscosa.

Es importantísimo que todos los otros componentes hayan estado en igual cantidad en todas las Viscosas, con objeto de que el cambio en propiedades se deba únicamente al cambio en el contenido de Azufre, pues las propiedades de la Viscosa están íntimamente ligadas con las concentraciones de sus diversos componentes así como las condiciones en que es llevada a cabo la preparación y maduración de la misma.

La variación en el porcentaje de celulosa en la Viscosa de una variación notable en la Viscosidad y el tiempo de coagulación; a medida que la celulosa aumenta, la Viscosidad se vuelve cada vez mayor y el tiempo de coagulación es más corto.

La Viscosidad depende también del grado de dispersión y por consiguiente del contenido de NaOH en la Viscosa. La Viscosidad de una solución acuosa de Xantato es en igualdad de condiciones, considerablemente más alta que la solución ordinaria de Xantato de Celulosa en NaOH.

En una Viscosa después de cierto tiempo de su preparación, una reducción de Viscosidad es imposible excepto por degradación de la celulosa, en cambio es notable la reducción de una Viscosidad cuando aumenta el contenido de NaOH en la Viscosa. Una Viscosa que contenga entre 8 y 9% de NaOH tiene una Viscosidad mínima y una estabilidad máxima porque la cantidad de agua retenida por la celulosa es muy baja; supuesto que toda el agua se encuentra en la fase dispersa, debido a que el NaOH favorece la deshidratación de las partículas hidratadas de Xantato de celulosa y aumenta la movilidad del sistema. En la industria el porcentaje de NaOH en la Viscosa, varía entre 5 y 7%.

La temperatura tiene un gran efecto en la maduración, y cuando ésta aumenta se incrementa la velocidad de la reacción de maduración y viceversa, pues la expulsión de los grupos $-\text{CSSNa}-$ (factor solubilizante de la celulosa) de la molécula del Xantato de celulosa es mayor cuando aumenta la temperatura; y ya dijimos que la pérdida de estos grupos es lo que la maduración viene a ser.

La Viscosa puede mantenerse sin descomposición ni coagulación durante varios días a 0°C ; misma que al ser calentada ($50 - 60^{\circ}\text{C}$) se coagula rápidamente.

La presencia de electrolitos tiene una influencia notable en la Maduración de la Viscosa, la cual es acelerada y también hacen bajar la Viscosidad. Hablo de electrolitos tales como el NaCl , Na_2CO_3 , Na_2CS_3 , etc., que existen en la Viscosa debido a su formación por reacciones secundarias o por impurezas como el caso NaCl ; no pasan desapercibidos los efectos que tienen en la velocidad de maduración, los elementos metálicos que se encuentran en las materias primas impurificándolas y que al llegar a formar parte de la Viscosa hacen que ésta madure en un tiempo menor. Se ha encontrado sin embargo que metales como el Cu retardan la maduración.

Para hacer las Viscosas, se partió siempre de alcalicelulosas que se encontraron en iguales condiciones en lo que respecta a tiempo de maduración, temperatura de inmersión, temperatura y tiempo de desmenuzado, tiempo de envejecimiento, etc., pues son las condiciones en que se forma el alcalicelulosa (principalmente tiempo de envejecimiento) lo que determinará sobre todo la viscosidad de la Viscosa.

Es sumamente notable el efecto que tiene la variación de cualquiera de los factores mencionados, pues siendo el objeto de la maduración del Alcalicelulosa una depolimerización de la molécula, que puede continuar indefinidamente para producir cada vez un alcalicelulosa más soluble en álcalis y que da una Viscosidad más baja; si la temperatura aumenta en cualquiera de las etapas de su preparación o si el tiempo calculado para obtener una Viscosidad determinada aumenta o disminuye, se obtendrá siempre una Viscosa con propiedades sobre todo Viscosidad, diferentes y no podrá ser apreciado el cambio debido a la variación del Azufre, que es el objeto del presente trabajo.

Está demostrado que la degradación de la molécula de la celulosa debida al Oxígeno del aire, tiene lugar principalmente en la maduración o envejecimiento del alcalicelulosa, alguna degradación ocurre al principio de la Xantogeneración y prácticamente ninguna en la disolución o maduración de la Viscosa.

La explicación que se da a este fenómeno es que cuando la Xantogeneración se lleva a cabo, los subproductos formados reaccionan todos ellos con el Oxígeno sirviendo en este caso de protectores de la celulosa. Para la Viscosa se da la misma explicación además de la presunción de que la consistencia misma de la Viscosa es un obstáculo al acceso del Oxígeno a la misma.

Para la preparación de las Viscosas se partió de alcalicelulosa obtenida de una pulpa de madera blanque-

cida al sulfito, que fué sumergida en NaOH de 19%, prensada y desmenuzada. El tiempo de maduración al que estuvo sometida fué de 47 horas a una temperatura de 18° C y el análisis de la misma fué:

Alcalinidad total como NaOH	:	15.70%
Celulosa	:	32.20%

En todas las alcalicelulosas usadas para preparar las diferentes Viscosas se obtuvieron resultados analíticos de su composición, muy semejantes (15.69 a 15.73% de NaOH y 32.17 a 32.24% de celulosa). Estas pequeñas diferencias no causan variaciones apreciables en los mismos componentes en la Viscosa, resultando así Viscosas preparadas bajo las mismas condiciones y con sus componentes en la misma proporción, con excepción del CS₂.

Se indican a continuación los resultados analíticos obtenidos en las cinco viscosas que sirvieron para el desarrollo de la parte experimental del presente estudio:

Viscosa n°.	NaOH	celulosa	CS ₂ total
	%	%	%
1	6.44	7.79	2.04
2	6.44	7.80	2.41
3	6.42	7.80	2.60
4	6.40	7.82	3.01
5	6.42	7.79	3.40

En las gráficas obtenidas al experimentar con las presentes Viscosas se les denomina por su número para fácil enumeración. En la preparación de estas Viscosas se procuró tener siempre las mismas condiciones que a continuación enumero:

Tiempo de Xantogenación : 120 minutos
 Temperatura de Xantogenación : 28-30 °C

Tiempo de disolución : 60 minutos
Temperatura de disolución : 16 °C

para lo cual en todo lo que fué posible se llevó a cabo la preparación, tratando de duplicar las condiciones de la Industria, para que los datos obtenidos experimentalmente en un Laboratorio como los de este trabajo puedan ser aplicados en forma general siempre y cuando la Viscosa reúna las condiciones de estas mismas Viscosas.

Los cálculos mediante los cuales se encontró la cantidad de NaCS_2 que debía ser agregado en la Xantogenación así como la cantidad de NaOH que debía ser agregada en la disolución fueron los siguientes:

Partimos de la suposición de preparar Viscosas con la composición:

NaOH : 6.40 %
celulosa : 7.80
 CS_2 : variable.

De los análisis de alcalicelulosa, obtenemos que el contenido en celulosa de la misma es de 32.20%, de acuerdo con esto establecemos la proporción:

$$\frac{7.80}{100} = \frac{32.20}{X} \quad ; = 412.8 \text{ g que son}$$

los gramos de Viscosa que obtendremos.

Para que esta Viscosa tenga una alcalinidad de 6.40% necesitamos tener en la Viscosa la cantidad de NaOH siguiente:

$$\frac{6.40}{100} = \frac{X}{412.8} \quad ; X = 26.42 \text{ g de NaOH}$$

Como en los 107 gramos de Xantato (pesados) obtenidos al Xantogenar 100 gramos de alcalicelulosa tenemos 15.60% gramos de NaOH (alcalinidad del alcalicelulosa obtenida por el análisis) resulta que la cantidad de NaOH que debe agregarse es:

$$26.42 - 15.60 = 10.82 \text{ g}$$

Estos 10.82 gramos deben estar disueltos en una cantidad de agua tal que dé el peso de Viscosa calculado, es decir:

$$412.8 - 107.0 = 305.8 \text{ gramos de sol. de NaOH}$$

o sean

$$\frac{305.8}{1.03} = 296.8 \text{ ml. de sol. de NaOH al } 3.64\%$$

1.03 es la densidad del NaOH de 3.64%.

El Sulfuro de Carbono fué calculado sobre los 412.8 gramos de Viscosa que obtendremos, variable de acuerdo con las cinco diferentes concentraciones que necesitamos para nuestro estudio y se estableció una proporción sencilla:

$$\begin{array}{l} 412.8 : X \\ 100 : 2.60 \end{array}$$

$$X = 10.7 \text{ g}$$

sobre la cantidad de Sulfuro de Carbono encontrado se calculó 25% de más, teniendo en cuenta los resultados prácticos acerca de que el rendimiento de la reacción de Xantogenación es de 75%, de tal manera que fueron 13.4g, los que fueron divididos entre la densidad 1.272 para obtener 10.5 cc que se agregaron. El cálculo anterior está referido a la Viscosa que queríamos obtener con 2.60% de CS₂ total, para las otras cuatro concentraciones el cálculo fué semejante obteniendo siempre los resultados requeridos aunque no nos im-

portaba el obtener ligeras diferencias siempre y cuando se supiera exactamente la concentración y no fuera mayor la diferencia de 0.10 del valor previsto.

Mencionaré a continuación los métodos analíticos empleados para determinar la composición de las Viscosas, así como los métodos para controlar la maduración, métodos que son usados en casi todos los Laboratorios de control de las fábricas que producen Hilo Viscosa y que brevemente consisten en:

Alcalinidad de la Viscosa.—Pesar una cantidad de Viscosa y suspenderla en agua, es agregado un exceso de solución valorada de un ácido y el exceso titulado mediante una solución alcalina valorada. El resultado es expresado en alcalinidad total como NaOH.

Celulosa en la Viscosa.—Consiste en coagular con el mismo baño ácido usado en las máquinas de Hiladura de la planta, una cantidad pesada de Viscosa que se ha extendido sobre una placa de vidrio en forma de película muy delgada. Después de lavada y secada la película anterior es pesada y su peso relacionado con el peso de la Viscosa para obtener el por ciento de celulosa en la Viscosa.

Sulfuro de Carbono total.—Es determinado Yodométricamente de acuerdo con el método que a continuación describo: 25 gramos de muestra se diluyen hasta 250 cc con agua destilada en matraz aforado. De esta dilución se toma una alícuota de 10 cc que se vierten sobre 100 cc de agua y 10 cc de solución de Zincato de Sodio al 10% contenidos en un matraz de 500 cc; la mezcla resultante se hierve por espacio de 30 minutos, se enfría, se añade un exceso de solución decimormal de Iodo acidulada con ácido sulfúrico frío y finalmente se titula el exceso de Iodo con solución decimormal de Tiosulfato de Sodio. El No. de cc de solución de Iodo usados multiplicados por el factor correspondiente nos da el por ciento de CS_2 en la Viscosa.

Sulfuro de Carbono de Xantato o combinado.—Pesar 25 gramos de muestra y llevarlos a 250 ml. como en el caso anterior. De esta dilución se toma una alícuota de 100 ml. que se lleva a un volumen de 500 ml. con solución saturada y fría de Cloruro de sodio. El precipitado de Xantato de Celulosa formado se filtra y en el filtrado se determina CS_2 total por el mismo método mencionado antes.

El resultado obtenido en esta determinación corresponde al Sulfuro de Carbono de los subproductos que se originan, ya mencionados, y la diferencia entre el porcentaje de CS_2 total y el porcentaje de CS_2 subproductos nos da el Azufre de Xantato expresado como CS_2 .

De lo anterior se deduce que es necesario hacer simultáneamente una determinación de CS_2 total para lo cual se aprovecha la primera dilución a 250 ml. de la muestra.

Viscosidad de la Viscosa.—La medición de la Viscosidad se hace tomando el tiempo en segundos que requiere una esfera de acero de un octavo de pulgada de diámetro y un peso de 0.1301 g para recorrer un espesor de Viscosa de 20 centímetros.

La Viscosidad puede ser expresada en poises aplicando la fórmula

$$n = \frac{2r^2 (n D - D_1) g}{9V}$$

en donde n es la Viscosidad del medio, V es la velocidad de asentamiento de la esfera, r el radio de la misma, D densidad del sólido, D_1 densidad de la Viscosa y g aceleración de la gravedad.

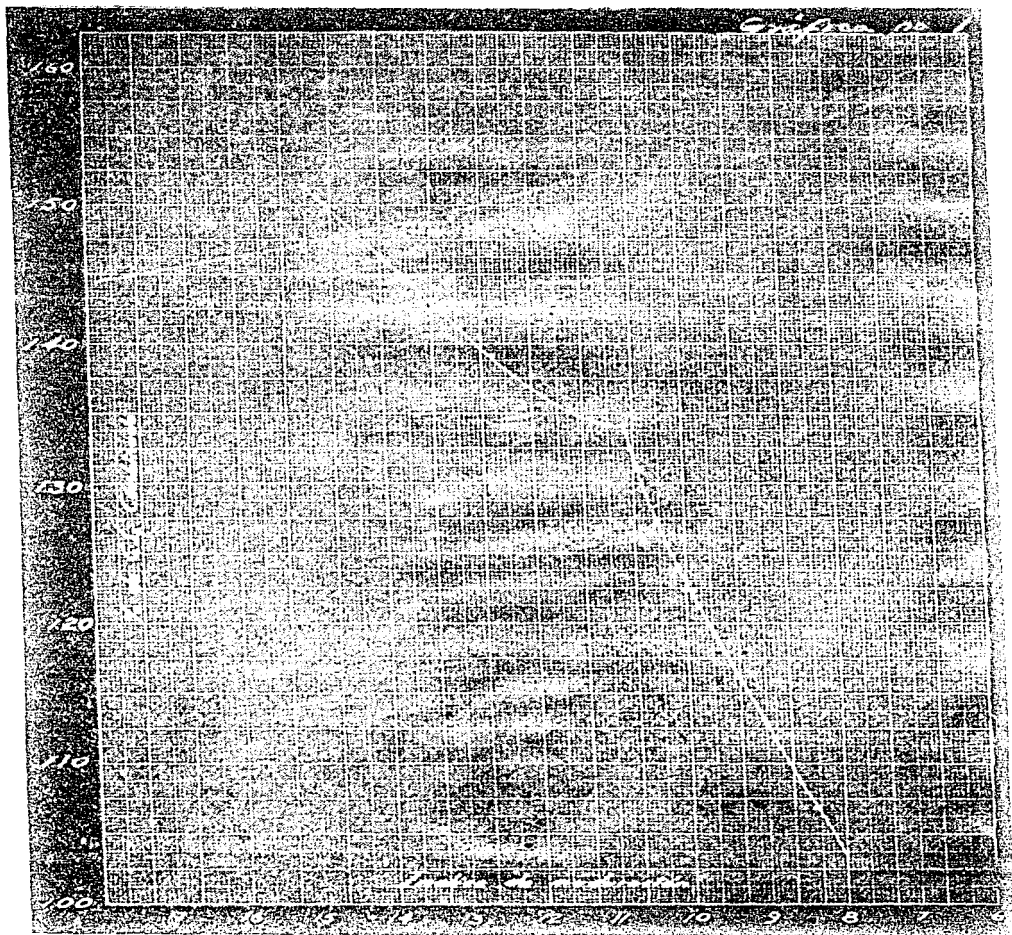
Índice de Hottenroth. Ya mencionado en la página 14 y que fué el seguido para las determinaciones de este trabajo.

Las gráficas siguientes son el resultado de la parte experimental de mi estudio. La gráfica número 2 muestra las variaciones que sufre la maduración de la Viscosa cuando cambia la cantidad de Azufre. En ella puede observarse que los Indices de maduración de valor más alto corresponden a una hora determinada, a las Viscosas con mayor porcentaje de Azufre; así mismo se notará que la caída del Índice en el tiempo inicial es mayor a medida que aumenta el contenido de azufre en la Viscosa.

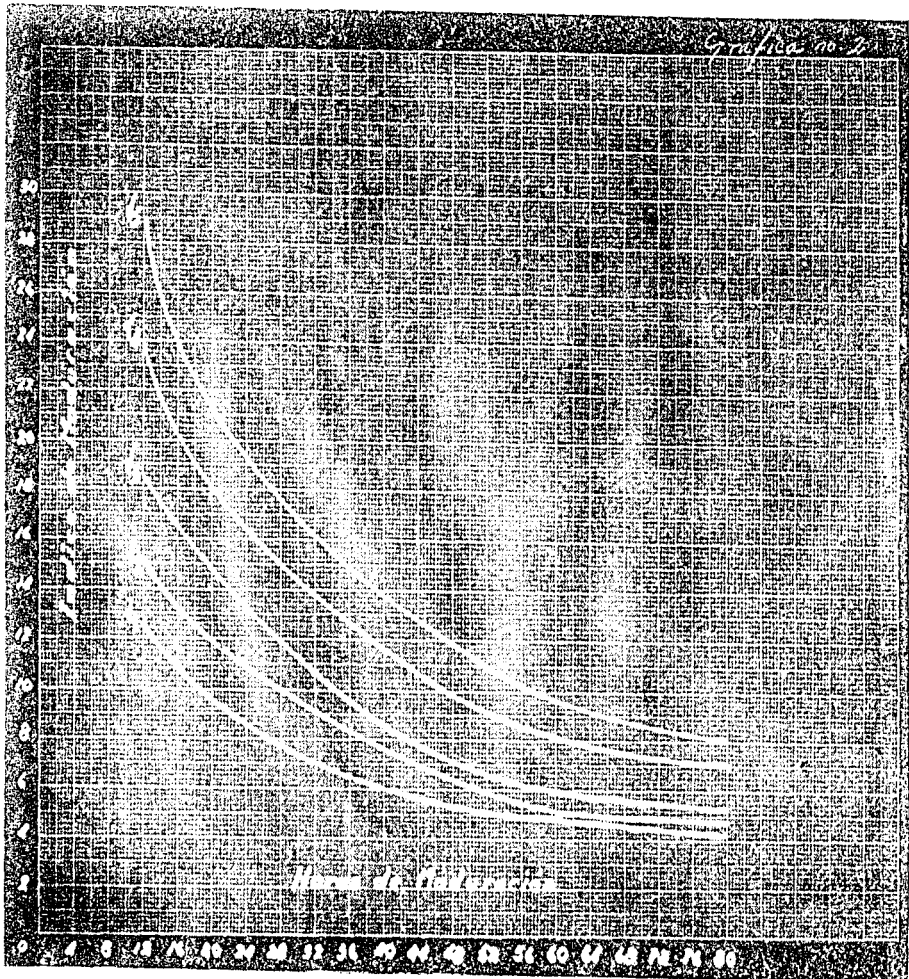
La gráfica no. 3 corresponde a los cambios de Viscosidad experimentados por la Viscosa al variar la concentración de azufre. Todas las Viscosas conteniendo cantidades diferentes de azufre se comportan en forma semejante en el período inicial, pasado este período se va notando la influencia del Azufre en la Viscosidad, siendo más rápida la subida de la misma mientras menor es el contenido de Azufre.

Las determinaciones de Viscosidad fueron efectuadas a una temperatura de 20° C.

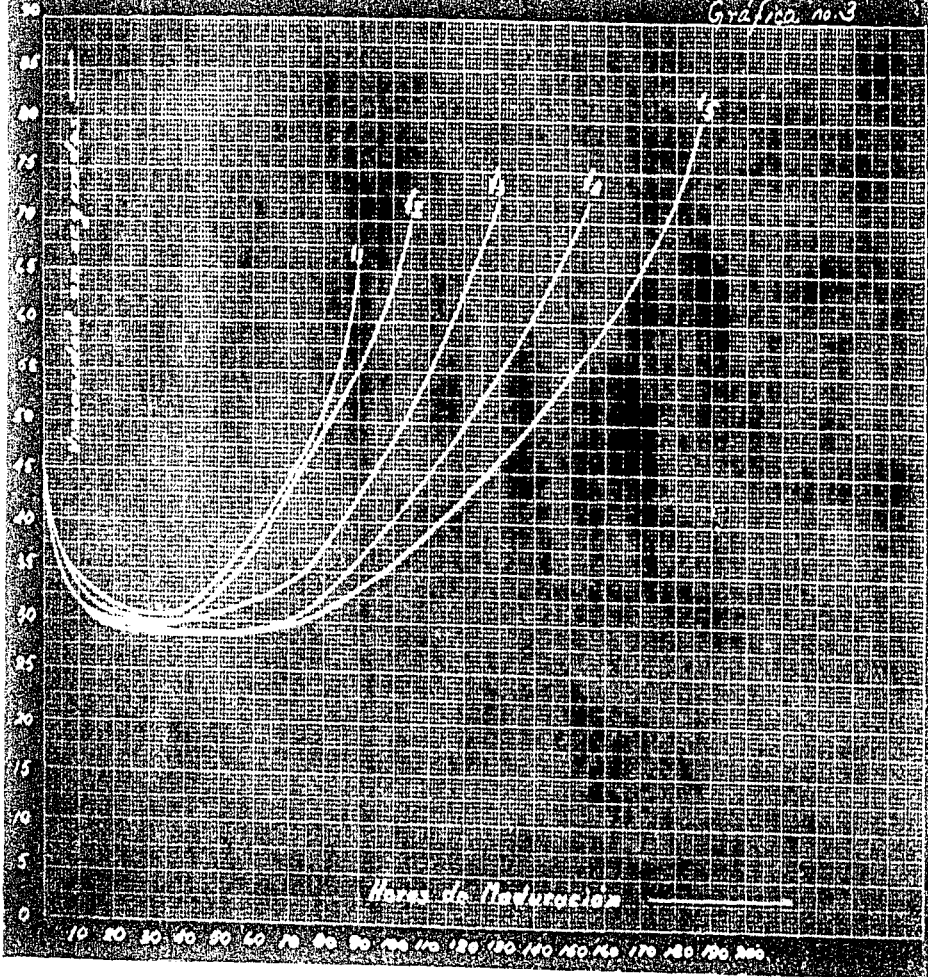




Gráfica no. 10



Gráfica no. 3



Su eliminación

Habiendo alcanzado la Viscosa las condiciones deseadas para ser convertida en seda, el paso siguiente es la coagulación y regeneración de la celulosa que se hace de la siguiente manera:

La Viscosa es forzada bajo presión a pasar a través de una esprea provista de varios orificios de diámetro muy pequeño a un baño en el cual se coagula la Viscosa y la celulosa se regenera merced a la acción ejercida por los componentes de dicho baño. En procesos industriales ordinarios este baño está constituido por:

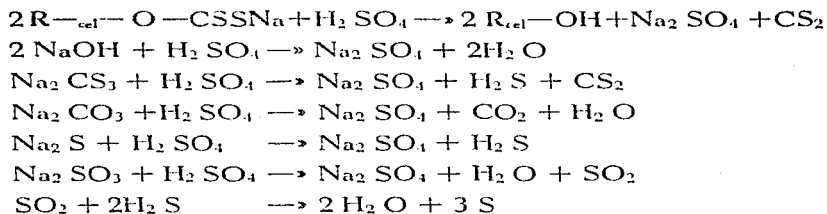
H_2SO_4 — 8 — 11 %

Na_2SO_4 — 16 — 22 %

$ZnSO_4$ — 1 — 2 %

El ácido sulfúrico tiene por objeto descomponer el Xantato sódico de celulosa poniendo en libertad algunos compuestos del Azufre. Simultáneamente el sulfato de sodio regenera la celulosa. El sulfato de zinc (sal formada por un catión divalente) tiene un poder de regeneración mayor que el Sulfato de sodio, por lo tanto no solamente ayuda al sulfato de sodio en su papel regenerador sino que comunica al hilo ciertas características como lustre, suavidad y mejoramiento en sus propiedades de teñido. Algunos baños suelen contener glucosa, además de humectantes y otras adiciones.

Las reacciones químicas principales que tienen lugar durante la operación de Coagulación son:



Por medio de las ecuaciones anteriores nos explicamos el menanismo por virtud del cual el azufre y los compuestos en que éste interviene impurifican el hilo. Entonces antes de usar el hilo para fines industriales es necesario purificarlo porque la presencia de tales impurezas ejerce una influencia nociva sobre las propiedades del producto. El H_2SO_4 por ejemplo destruye la fibra, las sales forman depósitos sobre el hilo y el Azufre que es la impureza más importante afecta grandemente el brillo de la seda así como su suavidad, aún en pequeñas cantidades, impidiendo también un buen teñido de la fibra.

Muy importante y que conviene mencionar, son los gases que se han formado en las reacciones químicas anteriores, los cuales invaden el medio ambiente haciéndolo en extremo perjudicial no solamente para la gente que ahí trabaja sino para el mismo equipo industrial.

Es por esto que las salas de Hiladura necesitan forzosamente de un eficiente sistema de aire acondicionado cuya capacidad dependerá desde luego del número de máquinas que tenga la sala, así como de la cantidad de gases que se formen; que será mayor o menor de acuerdo con el porcentaje de S que tenga la Viscosa, pues con excepción del CO_2 todos los gases formados son compuestos del azufre, (H_2S , SO_2 , CS_2) mismos que son perjudiciales para nuestros órganos máxime cuando se tiene que estar un tiempo prolongado al contacto con ellos.

La purificación del hilo se hace primero sometiendo el hilo a lavados con agua fría y caliente. Con estos lavados se eliminan todas las impurezas solubles, se elimina también el CS_2 que se ha depositado en el hilo y varía de 7-10% basado en el peso de la celulosa que tiene la fibra ácida.

Sigue el más importante de los tratamientos de purificación, mediante el cual es desulfurada la fibra.

El azufre finamente dividido y adherido a la seda reacciona con la solución purificante que es de Sulfuro de Sodio al 1% en sol. de NaOH también al 1% caliente, de acuerdo con:



Es importantísimo mencionar algo que he indicado anteriormente acerca de las impurezas metálicas que se han depositado en el hilo. Dichas impurezas metálicas llegan al producto final debido a impurezas en las materias primas empleadas o a ataques provocados en las superficies metálicas del equipo ya sea por el NaOH o por el Acido sulfúrico; cuando la solución de Na_2S entra en contacto con las impurezas mencionadas forma generalmente sulfuros de color negro que no se eliminan en ninguna de las estaciones siguientes (nuetralizado, lavado y aceitado) y hacen que el hilo salga defectuoso con una gran depreciación en su precio.



Conclusiones.

SEGUN los resultados obtenidos en este trabajo, se concluye lo siguiente:

1.—Hay una relación entre el contenido de Azufre de una Viscosa y su velocidad de maduración, de acuerdo con la cual el tiempo de coagulación de una Viscosa es menor mientras menor es el contenido de Azufre y recíprocamente. En general la Industria prefiere la Viscosa que alcanza su grado óptimo de maduración en el menos tiempo posible, siempre y cuando éste no sea muy corto e impida que el Índice óptimo de 10.5, que corresponde a un contenido de CS_2 combinado de 1.15 a 1.30%, sea alcanzado en un tiempo razonable. El tiempo preferido por la Industria y que siguen casi todas las plantas de Viscosa es de 32 a 36 horas para lo cual la Viscosa más recomendable es la que tenga un CS_2 total igual a 2.60%.

2.—En el período inicial, que comprende el tiempo de maduración, en casi todos los procesos, el contenido de CS_2 no tiene prácticamente influencia en la Viscosidad y la ventaja que presenta un porcentaje elevado de CS_2 es que permite estar a la Viscosa en las líneas y tanques de almacenamiento más tiempo sin coagular, lo que es muy deseable, desde este punto de vista, cuando se presenta alguna dificultad que haga retardar la operación de hiladura.

3.—Un alto contenido de CS_2 causa los siguientes trastornos:

Una mayor formación de subproductos en la Xantogenación, disolución y regeneración, por tanto la cantidad de gases desprendidos durante la coagulación es mayor, lo cual implica un medio más dañino para la salud de los trabajadores; lo que obliga a emplear un equipo más costoso para su eliminación; además los depósitos del Azufre en el hilo son mayores, por lo que hay mayores dificultades para eliminarlos durante el desulfurado. Por otra parte el Azufre depositado en el hilo ocasiona que la seda resulte sin brillo, quebradiza y su tinción se hace más difícil formando tonos sucios y disperejos.

4.—La resistencia del hilo se encontró máxima para una Viscosa hilada con 2.60% de CS_2 total teniendo como tiempo de maduración de 32 a 36 horas, la cual fué de 1.80 gramos/denier. Para una Viscosa hilada entre 32 y 36 hs. de maduración con 3.00 % de CS_2 total se encontró una resistencia de 1.60 gramos/denier y para una Viscosa con 2.0% de CS_2 total hilada en iguales condiciones que las anteriores, la resistencia del hilo obtenido fué de 1.20 gramos por denier.



Bibliografía

- Cross and Bevan.—*Cellulose*.—Longman green.—London 1895.
- Dorée Charles.—*The methods of Cellulose Chemistry*.—2a. ed. D. Van Nostrand Co. Inc. New York 1946.
- Emil Ott.—*Cellulose and Cellulose Derivatives*.—Interscience Publishers Inc. New York 1946.
- Emil Heuser.—*The Chemistry of Cellulose*.—2a. ed. John Wiley and sons Inc. New York 1946.
- John H. Perry.—*Chemical Engineers Handbook*.—Mc Graw Hill Book Co. Inc. New York 1941.
- Getman F. H. and Daniels F.—*Outlines of Physical Chemistry*. 2a. ed. John Wiley and sons Inc.—London 1945.
Industrial and Engineering Chemistry.—Analytical edition, October 1945.—Walter J. Murphy, editor.
- Lewis W. K. Squires L. Broughton G.—*Industrial Chemistri of Colloidal and Amorphous Materials*. 1a. ed.—The Mac Millan Co.—New York. 1943.
- R. Norris Shereve.—*The Chemical Process Industries*. 1a. ed.—Mc. Graw Hill Book Co. Inc. New York 1945.
- Scott's.—*Standards Methods of Chemical Analysis*.—N. H. Furman editor.—5a. ed., vol. I. and II.—D. Van Nostrand Co. Inc.—New York. 1947.
- Taylor and Glasstone.—*A Treatise on Physical Cheminstry*.—vol. I. 1a. ed.—D. Van Nostrand Co. Inc.—New York.