



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

**PREPARACION Y CONTROL ANALITICO DE ETHERES
CARBOXIALQUILICOS DE LA CELULOSA**

20

T E S I S
QUE PRESENTAN
PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
MAXIMINO RAMIREZ ORTEGA
Y Q U I M I C O
MA. DE LOS DOLORES ARCE GRANADOS



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

CLAS. Tesis
AÑO 1977
FECHA
PROG. ME-19



QUIMICA


JURADO ASIGNADO

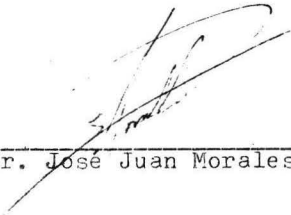
PRESIDENTE:	Prof: JULIO TERAN ZAVALETA
VOCAL:	Prof: JOSE JUAN MORALES ROMAN
SECRETARIO:	Prof: HUGO FERNANDEZ PEREZ
1er. SUPLENTE:	Prof: FERNANDO ITURBE HERMANN
2do. SUPLENTE:	Profa: MARGARITA GONZALEZ TERAN


Esta tesis fue desarrollada en el laboratorio de investigación y en la planta piloto de la Compañía Derivados Macroquímicos, S. A.

Sustentantes:

Asesor del tema:


Máximo Ramírez Ortega


Dr. José Juan Morales Román


Ma. de los Dolores Arce Granados

A LA MEMORIA DE LA
SRA. CECILIA G. DE ARCE

A NUESTROS PADRES
CON GRATITUD Y CARINO

A NUESTROS HERMANOS

A NUESTROS AMIGOS

AL DR.
JOSE JUAN MORALES R.

AL ING.
HUGO FERNANDEZ P.

C O N T E N I D O

- I.- INTRODUCCION
- II.- GENERALIDADES
- III.- PRIMERA PARTE
 - a). Métodos de análisis para determinación de grado de substitución en éteres carboxialquílicos de la celulosa.
 - b). Selección y desarrollo del método adecuado para control de calidad de grado de substitución en éteres carboxialquílicos de la celulosa.
 - c). Resultados.
- IV.- SEGUNDA PARTE
 - a). Procesos que existen para la preparación de éteres carboxialquílicos de la celulosa.
 - b). Programa de investigación usando alcohol isopropílico-agua como medio de reacción para preparar éteres carboxialquílicos de la celulosa.
 - c). Resultados.
- V.- CONCLUSIONES
- VI.- BIBLIOGRAFIA

I N T R O D U C C I O N

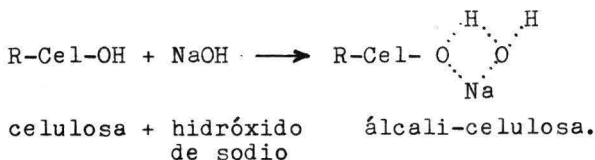
Con el fin de mejorar la eficiencia de los procesos que existen en el país para producir éteres carboxialquílicos de la celulosa, se estudiaron las diferentes variables que intervienen en la preparación de estos polímeros de la celulosa, y junto con esto, se trató de encontrar un método analítico para la determinación de grado de sustitución - característica más importante - en estos derivados celulósicos, que sea rápido pero suficientemente confiable, que no use equipo y material costoso, con el objeto de que sea accesible a cualquier tipo de laboratorio.

GENERALIDADES

La eterificación de los grupos oxhidrilos de la celulosa, se lleva a cabo a través de la formación de un compuesto intermediario conocido como "álcali-celulosa", que se hace reaccionar con un agente eterificante en un medio de reacción que contiene agua, la cual actúa como acarreador.

Las reacciones químicas que se efectúan para la obtención del éter carboxialquílico de la celulosa; específicamente carboximetil celulosa de sodio, son las siguientes:

I.- Preparación del álcali-celulosa

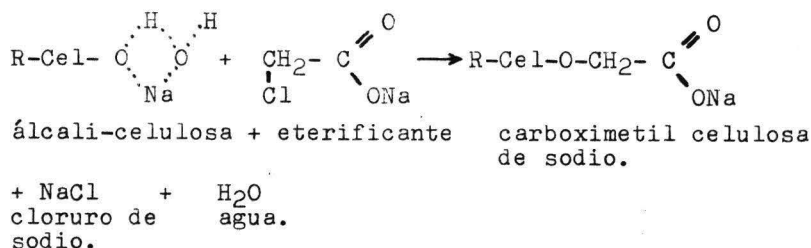


Esta reacción se ha prestado a discusiones, ya que la estructura química del álcali-celulosa no se ha definido completamente.

El compuesto formado depende del tipo de celulosa, la concentración del material alcalino en solución y la temperatura a la cual se prepara.

La mayoría de los investigadores en este terreno opinan, que por lo menos en presencia de agua el álcali-celulosa es un complejo de adición y no un alcoholato. Independientemente de su estructura química, este compuesto reacciona como un alcoholato.

II.- Eterificación



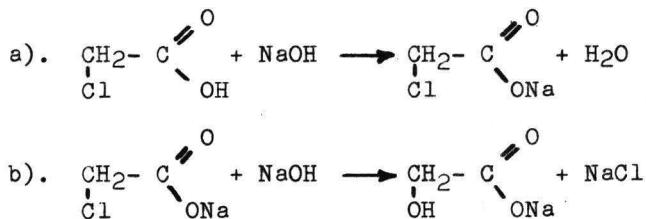
Esta reacción requiere de la determinación de grupos carboxialquílicos sustituidos por unidad de anhidroglucosa, definición de lo que en esta familia de productos se conoce como grado de sustitución.

III.- Neutralización



El ácido que se utiliza para efectuar esta reacción puede ser cualquiera, siempre y cuando, sus sales no sean nocivas a la salud, ya que este éter se puede emplear en formulaciones alimenticias o farmacéuticas.

IV.- Reacciones secundarias



La reacción (a), se lleva a cabo cuando se usa ácido monocloroacético como eterificante.

La reacción (b), evidentemente debe evitarse lo más posible porque disminuye la cantidad de eterificante, lo que significa menor eficiencia en la eterificación.

P R I M E R A P A R T E

Métodos de análisis para determinación de grado de sustitución para éteres carboxialquílicos de la celulosa.

HALLABAUGH, BURT y WALSH (1), reportan varios métodos para el análisis de grado de sustitución en carboximetil celulosa de sodio. Tres de ellos son muy interesantes por su posible aplicación al control de calidad.

En el primero de ellos, el grado de sustitución se calcula a través del contenido de sodio el cual se determina en una solución acuosa por un método fluorométrico.

Otro habla de la conversión de la sal sódica de la C.M.C. a una sal de uranilo y después una determinación del uranilo por un método gravimétrico.

El tercero habla de la precipitación de una sal de fierro y después una calcinación para destruir la materia orgánica y cuantear el fierro en el residuo.

BROWN y HOUGHTON (2), describen un método para determinar grado de sustitución en la forma ácida de C.M.C. por medio de una titulación electrométrica. En otros reportes de los mismos autores (2), sugieren la precipitación de sales de cobre y aluminio y la determinación del contenido metálico en el precipitado.

SCHMIDT, MEINEL, JANDEBEUR y SIMSON (3), describen un método conductométrico para determinar grupos carboxilos en celulosa, el cual es interesante por la relación con uno de los métodos que se discuten posteriormente y que incluso es propuesto como método para control.

SAKURADA (4), habla de tres métodos para la determinación del G.S. En uno se discute una posible determinación de la acidez presente con un potenciómetro con solución de hidróxido de sodio.

Otro requiere de la calcinación de la sal de sodio y el tercero consiste, en la titulación de la forma ácida con hidróxido de sodio empleando fenolftaleína como indicador.

EYLER, KLUG y DEYPHUS (5), desarrollan tres métodos para análisis de grado de sustitución y que pueden ser empleados con éxito en un laboratorio de control de calidad.

El primero llamado de "lavado ácido"; se basa en la conversión de la sal de sodio de la C.M.C., a la forma ácida por un tratamiento con metanol acidulado con HCl o HNO₃, eliminando el exceso de ácido por lavados con solución de metanol-agua.

Muestras pesadas de la forma ácida, se disuelven en agua destilada que tiene una solución de hidróxido de sodio en exceso, el cual es determinado posteriormente por retrotitulación con una solución valorada de ácido clorhídrico.

De este método destacan dos aspectos:

La carboximetil celulosa de sodio se mantiene en estado sólido durante el tratamiento con la solución ácida, y el exceso de la base usada, facilita la salubilidad para llevar a cabo la titulación.

El segundo método descrito por estos investigadores (5), es un procedimiento conductométrico.

Los primeros intentos para titular carboximetil celulosa de sodio con HCl ya sea, potenciométricamente o electrométricamente, fueron olvidados porque se presenta una inflexión variable en la curva de titulación durante la formación de ácido carboximetil celulósico. Se encontró sin embargo, que este punto final podría ser determinado con exactitud, si se hacía por un procedimiento conductométrico.

En este método la carboximetil celulosa de sodio, se disuelve en agua destilada conteniendo un volumen conocido de una solución valorada de hidróxido de sodio.

Este álcali sirve para facilitar la solubilidad de la carboximetil celulosa de sodio y convertir algo de la forma ácida que estuviera presente en la sal sódica. La solución es entonces titulada conductométricamente con una solución valorada de ácido clorhídrico, como se mues-

tra en la figura I se obtienen tres segmentos lineales, los cuales son extrapolados a dos intersecciones. El volumen de ácido correspondiente a la diferencia entre los puntos V1 y V2, es una medida de los grupos carboxilos en la muestra.

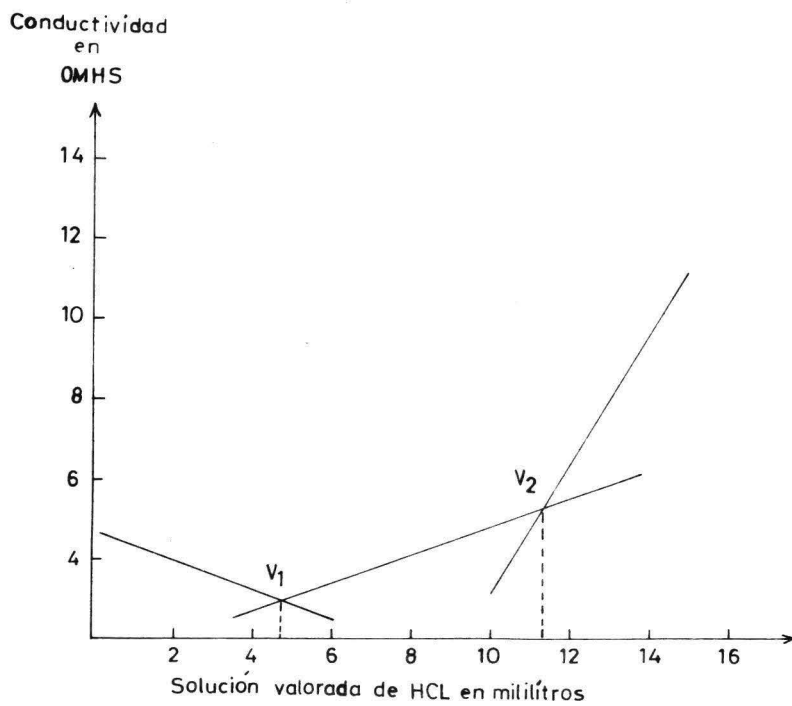


Figura I

Estos mismos autores (5), proponen un método colorimétrico.

CHOWDHURY (6), informa que si la carboximetil celulosa de sodio se trata con PI_3 y agua, se descompone y forma ácido glicólico.

FEIGL (7), describe el uso de 2,7 dihidróxi-naftaleno como un reactivo específico para ácido glicólico.

CALKINS (8), desarrolla un método cuantitativo usando 2,7 dihidróxi-naftaleno para ácidos glicólico y oxálico.

Con base en estas experiencias y para evitar una posible interferencia del ión yoduro en la determinación del ácido glicólico procedente de la carboximetil celulosa de sodio, los autores (5) emplean ácido sulfúrico para romper la ligadura del éter en lugar del triyoduro de fósforo y agua.

Por consiguiente, el método de EYLER, KLUG y DEYPHUS consiste en disolver una muestra de carboximetil celulosa de sodio en agua destilada alcalina y acidular después con sulfúrico para calentar a reflujo y formar el ácido glicólico. El procedimiento de CALKINS se emplea para cuantear el ácido glicólico en una alícuota de la solución resultante.

EASTERWOOD (9), propone un método colorimétrico para análisis de ácido glicólico usando ácido cromotrópico (ácido 4,5 dihidróxi 2,7 naftalen disulfónico) en soluciones de ácido sulfúrico concentrado.

ALBERT CONNER y ROBERT EYLER (10), desarrollan un método para análisis de grado de sustitución y pureza de carboximetil celulosa de sodio, precipitando la sal de cobre de carboximetil celulosa. Del precipitado se cuantea el cobre por un método yodométrico. El peso del precipitado de $Cu (C.M.C.)_2$, indica el contenido de carboximetil celulosa de sodio y el valor de cobre nos indica el grado de sustitución.

Este método es primeramente aplicable a tipos de

C.M.C. purificadas y a rangos de grado de sustitución de 0.6 a 1.2.

La mayoría de las impurezas frecuentes no interfieren a excepción de los fosfatos.

El método ha sido aplicado con éxito y arroja un porcentaje de error de $\pm 2.0\%$ para pureza y de ± 0.03 de unidad en grado de sustitución.

MUKHOPADHJAY, MITRA y PALIT (11), sugieren una técnica colorida de partición inversa para la determinación de grado de sustitución en C.M.C. empleando como reactivo colorante una solución de clorhidrato de N dodecil amina en cloroformo.

Selección y desarrollo del método adecuado para control de calidad de grado de sustitución en éteres carboxialquílicos de la celulosa.

— SELECCION DEL METODO.

Los métodos que se han mencionado en el capítulo anterior, no son todos los descritos en las diferentes publicaciones científicas de esta área de la química y tampoco son las innovaciones o los típicos de la tecnología e instrumental de que puede disponer actualmente un moderno laboratorio químico de control de calidad.

Se eligieron para su estudio aquellos métodos que por sus características y requisitos para su elaboración sean de igual utilidad práctica, tanto en un laboratorio perfectamente equipado, como en la pequeña industria cuyas limitaciones en su laboratorio son de orden económico.

Con base en estos antecedentes se analizaron las ventajas, así como los inconvenientes de los métodos que han sido preseleccionados y se llegó a la siguiente conclusión:

Un método muy valioso para llevarse a cabo es el FLUJO ROMETRICO. Sin embargo, como se basa en la determinación del contenido de sodio presente, se vuelve poco útil debido a que los subproductos de la reacción son sales de sodio en su mayoría, factor que lo limita a productos purificados.

El método que emplea SALES DE URANILO para su desarrollo, es de un costo muy elevado para destinarse a la rutina de control de calidad.

La PRECIPITACION DE SALES DE FIERRO es arriesgada por que el equipo y la maquinaria de fabricación de carboximetil celulosa de sodio en algunas operaciones es de fierro y contamina al éter carboxialquílico que en sus tipos técnicos o no purificados, aparece como impureza y en tales casos los valores para grado de sustitución serán siempre más altos que en la realidad.

Los métodos de LAVADO ACIDO o de TRANSFORMACION A LA FORMA ACIDA, son poco prácticos debido a sus largos tiempos de análisis.

El método CONDUCTOMETRICO requiere de equipo de precisión muy caro y delicado, lo que para fines de control es poco apropiado.

Un método moderno muy útil y sencillo de excelente tiempo de análisis, es el de la TECNICA COLORIDA DE PARTICION INVERSA y con mayores ventajas sobre los descritos con anterioridad; pero el empleo de los reactivos usados, lo vuelve de lujo o para emplearse en casos críticos de rápida decisión, pero nunca para un sistema de control.

El método de PRECIPITACION DE SALES DE COBRE parece ser el más adecuado, por su exactitud, versatibilidad, tiempos de análisis y equipo; superando a los métodos colorimétricos en el costo.

En el método de las sales de cobre se usan sales inorgánicas de cobre comunes, así como disolventes y material de uso diario, en tanto que en los métodos colorimétricos se usan reactivos que generalmente son de importación.

— DESARROLLO DEL METODO.

Tomando en consideración los diferentes reportes de investigadores acerca de la solubilidad de agua de las sales metálicas de la carboximetil celulosa, y por otro lado que el cobre en la carboximetil celulosa de cobre se encuentra en una relación de una mol por cada dos grupos carboxilos presentes. ROBERT W EYLER y ALBERT Z CONNER (5), estudiaron las condiciones de precipitación de la carboximetil celulosa de cobre, con el fin de determinar el grado de sustitución en este tipo de polímeros. Los autores se dieron cuenta que si la precipitación de la sal de cobre se hacía de una manera cuantitativa, el método podría ser utilizado también para determinar el contenido de carboximetil celulosa de sodio presente en una muestra cualquiera, de tal manera que el contenido de cobre en el precipitado indica el grado de sustitución, y el peso del precipitado es proporcional a la carboximetil celulosa de sodio presente.

Los primeros resultados de laboratorio hicieron ver a los autores, que la precipitación de la sal de cobre de carboximetil celulosa (esquemmatizada por la reacción 1).



No podía llevarse a cabo con simples mezclas de soluciones acuosas de la muestra por analizar, y soluciones de sales inorgánicas de cobre en condiciones neutras.

Con el objeto de lograr una buena precipitación de la sal de cobre, los autores estudiaron factores que afectan la precipitación, entre ellos, la interferencia de las impurezas, cantidad de muestra, concentración de las soluciones precipitantes, agitación, pH, etc.

Después de precipitar y analizar el contenido de cobre en diferentes muestras purificadas de grado de sustitución conocido, concluyeron que el procedimiento a seguir sería:

1^o Una solución de la muestra por analizar, debe agregarse lentamente y con vigorosa agitación a la mezcla precipitante (solución acuosa de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

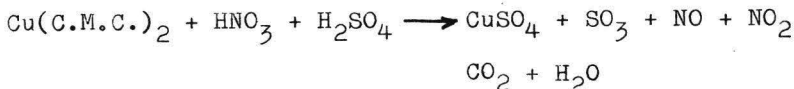
2^o El pH de la mezcla final, debe ser ácido entre 2 y 3.

3^o Debe ajustarse hacia arriba el pH hasta 4.0 - 4.1 con una solución acuosa de hidróxido de amonio.

4^o El precipitado obtenido se debe filtrar y lavar con una solución agua-metanol primero, después con metanol anhidro, y por último secarse hasta peso constante.

En la segunda parte del análisis, el cuanteo del cobre en el precipitado de carboximetil celulosa de cobre, se lleva a cabo por un método yodométrico.

La disolución de la muestra se hace empleando ácido nítrico, calentando a ebullición hasta solución total. Para eliminar el exceso de nítrico se usa ácido sulfúrico concentrado que se evapora hasta formación de humos blancos. En estas condiciones, el cobre se tiene al estado de sulfato y la materia orgánica se destruye.



La solución de sulfato de cobre, se diluye y se hierve con agua de BROMO hasta eliminación del exceso de éste.

La solución así oxidada para evitar la interferencia de reductores, se lleva a un volumen conocido. Una alícuota de esta nueva solución se neutraliza con amoníaco hasta formar el complejo amino cúprico de intenso color azul.

El sulfato de cobre y en general las sales cúpricas, reaccionan con el yoduro de potasio liberando una cantidad de yodo equivalente al cobre presente según la siguiente ecuación:



Esta reacción se efectúa muy lentamente, pero se acelera notablemente en solución acética.

La valoración del yodo libre en la reacción anterior, se lleva a cabo con tiosulfato de sodio de acuerdo con la siguiente ecuación:



podremos calcular la cantidad de cobre que reaccionó con el yoduro de potasio teniendo en consideración que:



Para comprobar el método, los autores analizaron muestras de carboximetil celulosa de sodio de grado de sustitución conocido con los siguientes resultados:

Análisis de sal de cobre de carboximetil celulosa.

muestra	% cobre teórico 11.16% encontrado:	grado de sustitución reportado 0.82 encontrado:
1	11.01	0.81
2	10.92	0.80
3	11.10	0.82
4	11.31	0.83
5	11.01	0.81
	<hr/>	<hr/>
Promedio	11.08	Promedio 0.82

Los resultados de los análisis practicados en diferentes muestras de carboximetil celulosa existentes en el mercado aparecen en la tabla II.

Muestra	% NaCMC	Sales de cobre	Otros
1	100.9	0.56	
	100.1	0.55	
	100.4	0.55	
Prom.	100.5	0.55	0.55
2	100.0	0.66	
	99.4	0.64	
	99.7	0.64	
	99.7	0.64	0.65
3	99.3	0.80	
	98.6	0.81	
	99.0	0.80	0.77
4	100.0	0.82	0.83
5	100.2	0.85	..--
6	98.0	1.31	1.34
7	98.6	0.83	0.81
8	99.5	0.71	0.75
9	100.3	0.74	0.75
10	99.6	0.78	0.79
11	99.0	0.96	0.90
12	98.1	0.84	0.85
13	98.0	0.82	0.84

Como puede observarse en la tabla II, los datos resul
tantes de la aplicación del método de precipitación a trece muestras de productos purificados de carboximetil celulosa de sodio, en todos los casos se recuperó un promedio de 98% o más, y los valores encontrados para grado de sustitución coinciden con los obtenidos por otros métodos de análisis. Puede concluirse también, que determinaciones por duplicado deben concordar entre un 0.5 y 1.0% para con
tenido de carboximetil celulosa de sodio y dentro de un 0.03 de unidad para grado de sustitución.

Sin embargo, el método no puede ser útil para un trabajo de control porque el tiempo de análisis requiere un mínimo de 8 horas que puede alargarse hasta 10 ó 12 horas totales, si se practica en un lote de 4 a 6 determinaciones.

Por su exactitud del método, EYLER y CONNER, puede de
finitivamente ser recomendado como un método de referencia o en otros trabajos de tipo analítico, pero nunca aconseja
ble en un laboratorio dedicado al control de calidad.

MODIFICACION DEL METODO DE SALES DE COBRE (METODO EYLER Y CONNER).

La precisión, simplicidad de su fundamento y accesibi
lidad económica, hizo pensar en una posible modificación del método con el objeto de poder utilizarlo en un laboratorio de control.

Como el inconveniente del método, EYLER y CONNER, es el tiempo, se estudiaron los tiempos requeridos en cada una de las operaciones y atendiendo a que el análisis se lleva a cabo en dos partes, se determinaron tiempos para cada una de las operaciones con los siguientes resultados:

1ra. parte (precipitación de la sal de cobre).

Preparación de la muestra	10 mins.
Preparación y solución de la muestra	15 "
Precipitación de la sal de cobre	10 "
Filtrado y lavado	10 "
Secado	60 "
	<hr/>
total	105 "

2da. parte (determinación del contenido de cobre en el precipitado).

Preparación de la muestra	10 mins.
Disolución de la muestra	300 "
Preparación de la solución para su titulación.	15 "
Titulación de la muestra	20 "
	<hr/>
	345 "

3ra. parte

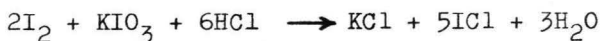
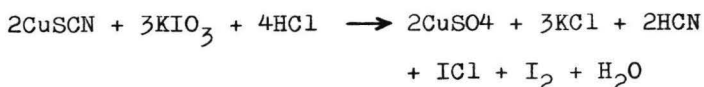
Cálculos y reportes	<u>15 mins.</u>
Tiempo total de análisis	485 "

Es notable que el tiempo que es más largo se localiza en el procedimiento para cuantear el cobre, por lo cual se procedió al estudio de los métodos analíticos de cobre, en los cuales el tiempo de operación fuera el mínimo, de tal manera que el principio general del método pudiera ser aplicado.

De la revisión bibliográfica que se hizo de los métodos ya establecidos para el análisis cuantitativo del cobre, se le dio importancia únicamente a aquéllos en los que no necesitan de una preparación previa de la muestra, y cuyo principio químico permitiera una sencilla titulación o una extracción, de tal manera que el cobre reaccionara formando una solución colorida.

— Entre los métodos volumétricos, uno muy común es la titulación de SULFOCIANURO DE COBRE con YODATO DE POTASIO (12).

El CuSCN se oxida con KIO_3 en una solución concentrada de HCl , de acuerdo a la siguiente ecuación.



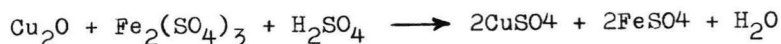
El punto final en esta titulación se aprecia en la desaparición del color lila del yodo impartido a unos mililitros de cloroformo empleado como indicador.

— Es interesante también una titulación de SALES CUPROSAS con sales CERICAS (12).

Los compuestos cuprosos pueden ser titulados con soluciones de ceratos de acuerdo con la siguiente reacción.



Sin embargo, es más fácil reducir un compuesto férrico con Cu^+ y titular la sal ferrosa Fe^{+2} con la solución de cerato.



En cada uno de estos casos se usa ferroín (complejo ferroso de fenantrolina) como indicador.

— Se encuentra descrito un método colorimétrico para análisis de cobre con PIRIDINA y ACIDO SALICILICO (13).

Si una solución acuosa de piridina conteniendo un exceso de ácido salicílico se agrega a una solución de una sal de cobre, se forma un complejo que precipita. Este precipitado se disuelve en la mayoría de los solventes orgánicos formando una solución azul.

La intensidad del color puede ser medida en un colorímetro. El método es muy sensible pues detecta décimos de miligramo en 25 ml. de solución.

— Otro procedimiento colorimétrico (12), está basado en la formación de un compuesto insoluble formado en soluciones amoniacales o ligeramente ácidas del COBRE y DIETIL DITIO-CAREAMATO DE SODIO. El precipitado es soluble en tetracloruro de carbono formando una solución colorida que tiene una absorción máxima a 440 mu.

— METODO DEL ACIDO BROMHIDRICO (12).

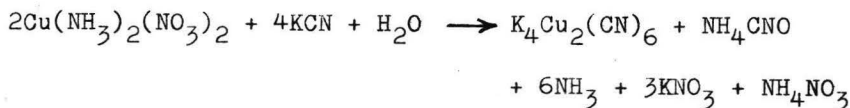
En soluciones concentradas de ácido bromhídrico, el cobre forma bromuro cúprico que tiene un color rojo violeta muy intenso, con una absorción máxima a 510 mu, el método tiene una sensibilidad tal, que le permite detectar una concentración de 0.1 a 5.0 mg. de Cu por 50 ml. a 600 mu.

— Otro método con los requisitos deseados que aparece en la literatura, es la titulación del complejo CUPRICO AMONIAL con CIANURO DE POTASIO (12).

En solución amoniacal, el cobre forma un complejo colorido azul muy estable.



El complejo de cobre puede ser titulado con KCN a desaparición del color azul.



— KHUNDKAR y BATTACHARJJE (14), informan que las SALES CUPRICAS en soluciones acuosas 1.0 M y 3.0 M de NH_3 , forman el complejo cúprico amoniacal $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{++}$ de intenso color azul, que obedece la ley de BEER, con dos regiones de máxima observancia.

Todos los métodos anteriores para cuanteo de cobre, ofrecen iguales posibilidades de aplicación, sin embargo, la estabilidad del complejo cúprico amoniacal y la facilidad de poderse preparar en solución para elaborar un método colorimétrico, condujo a la decisión de desarrollarlo.

— DESARROLLO DEL METODO COLORIMETRICO PARA CUANTEO DE COBRE EN CuCMC A TRAVES DEL COMPLEJO CUPRICO AMONIACAL.

De acuerdo con la ecuación:



Para cada mol de anhidro glucosa, estará presente media mol de cobre, si el grado de sustitución es uno. Por lo tanto, la cantidad de cobre presente en la carboximetil celulosa, variará según su grado de sustitución.

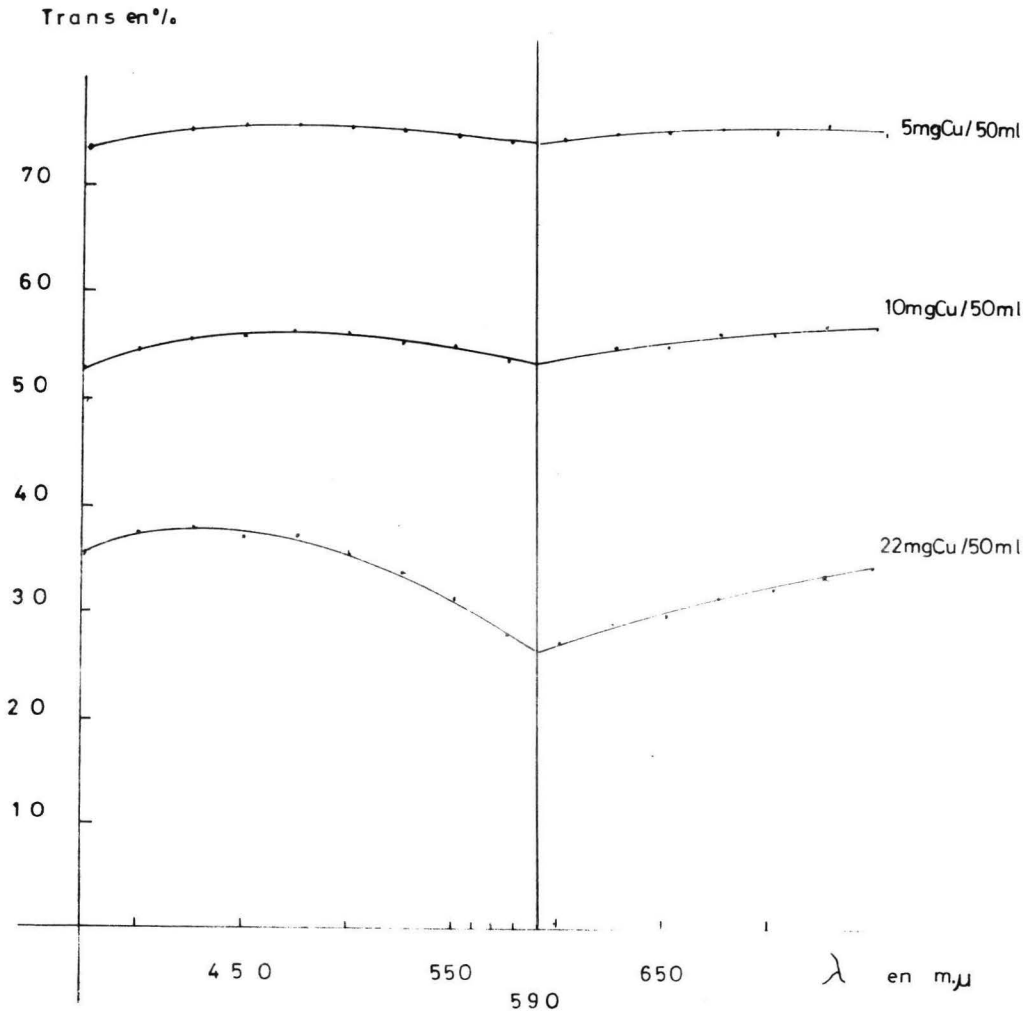
La cantidad teórica de cobre por mol de carboximetil celulosa, aparece en la tabla I.

G.S.	Cobre en gramos por mol de CuCMC.
0.50	16.0
0.55	17.6
0.60	19.2
0.65	20.8
0.70	22.4
0.80	25.6
0.85	27.2
0.90	28.8
0.95	30.4
1.00	30.0
1.05	33.6
1.10	35.2

Para efectos de cálculos, deben tenerse en cuenta los siguientes datos de peso molecular.

Celulosa	162
0.5 mol cobre	32
Carboximetil celulosa de sodio.	242
Carboximetil celulosa de cobre.	251

El primer paso a seguir fue localizar la región del espectro de máxima absorción, para soluciones de cobre a concentraciones de 5, 10 y 25 mg. en 50 ml. de solución 3.0 molar de NH_3 . Los resultados obtenidos se pueden observar en la figura II.



SELECCION DE LONGITUD DE ONDA
EN SOLUCION 3.0M. DE NH_3

FIGURA II

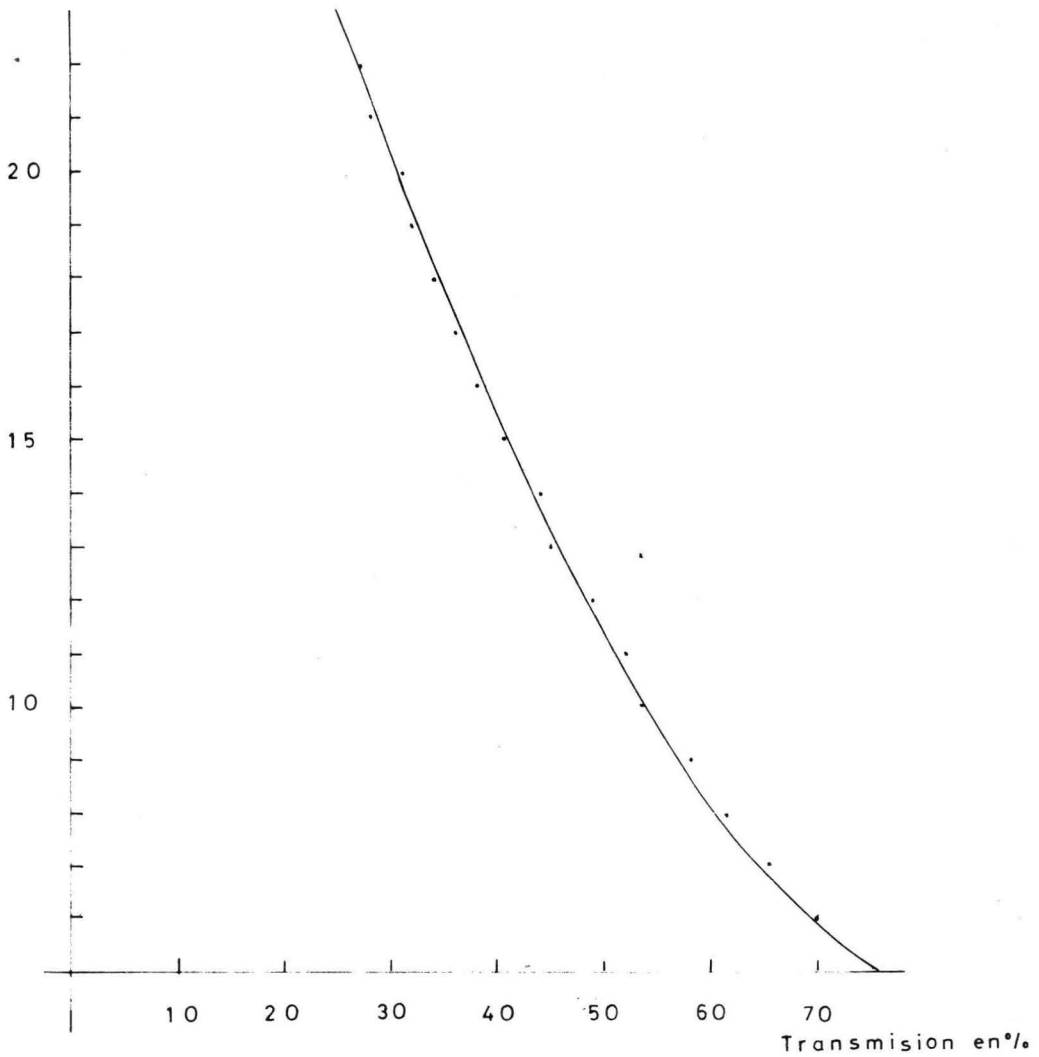
Como puede observarse de la gráfica anterior, la región de mayor absorvancia es a 600 μ en solución 3.0M. Y por lo tanto, es factible construir una curva de referencia con concentraciones de 5 a 25 mg. de cobre en 50 ml. de solución con magníficos límites de transmisión.

Con los datos anteriores, se procedio a preparar una solución tipo con cobre electrolítico para desarrollar la curva de referencia.

Datos para la curva de referencia, para cuanteo de cobre en 50 mililitros de solución amoniacal.

Miligramos de cobre.	Transmisión en por ciento.
1	93.0
2	88.0
3	82.5
4	78.0
5	74.0
6	70.0
7	65.5
8	61.5
9	58.0
10	53.5
11	52.0
12	49.0
13	45.0
14	44.0
15	40.5
16	38.0
17	36.0
18	34.0
19	32.0
20	31.0
21	27.5
22	26.5
23	25.0

mg. de Cu en 50 ml.



CURVA DE REFERENCIA PARA
CUANTEO DE COBRE

METODO COLORIMETRICO PARA DETERMINACION
DE GRADO DE SUSTITUCION EN Na CMC.

Una vez trazada la curva de referencia, se rectificó su exactitud preparando diferentes soluciones de cobre con pesos diferentes, los resultados obtenidos fueron:

Muestra	Mg. de cobre teóricos.	Mg. de cobre encontrados.
1 A	5.5	5.4
B	11.0	10.9
C	22.0	21.9
2 A	6.0	5.9
B	12.0	11.6
C	24.0	24.2
3 A	5.0	5.2
B	10.0	9.8
C	20.0	19.7
4 A	6.0	5.8
B	12.0	12.1
C	24.0	23.8
5 A	5.0	5.7
B	12.0	12.2
C	24.0	23.9

Los resultados hasta ahora son altamente satisfactorios, y por consiguiente se analizó el cobre de varias muestras de carboximetil celulosas comerciales de grado de sustitución conocido con los siguientes resultados.

Muestra	G.S. Reportado por otros métodos.	G.S. Encontrado por el método complejo amoniacal.
Crudos		
1	0.61	0.59
2	0.71	0.72
3	0.72	0.72
4	0.62	0.65
5	0.74	0.70
Técnicos		
6	0.80	0.83
7	0.82	0.80
8	0.85	0.82
9	0.83	0.82
10	0.75	0.77
Purificados		
11	0.86	0.84
12	0.87	0.89
13	0.88	0.90
14	0.89	0.87
15	0.86	0.88
Alimenticios		
16	0.95	0.95
17	0.96	0.93
18	0.97	0.98
19	0.95	0.97
20	0.94	0.93

Con los resultados anteriores, se procedió a desarrollar el método completo.

— PROCEDIMIENTO

Moler la muestra de carboximetil celulosa de sodio si es necesario, de tal manera que pase una criba de 20 mallas.

Secar la muestra molida a 100-105 °C hasta que esté libre de humedad.

Pesar 250 mg. en un vaso de precipitados y agregar diez ml. de metanol y dejar reposar 5 minutos. Lentamente y con agitación, agregar 50 ml. de agua, después 3 ml. de NaOH 0.5 N. y agitar por el tiempo necesario para que se disuelva la muestra.

Cuando la muestra está perfectamente disuelta, agregar 0.5 ml. de rojo de metilo y agregar suficiente ácido clorhídrico hasta que la solución cambie de amarillo a rojo. Agregar de 4 a 5 gotas de exceso.

Lentamente y con vigorosa agitación, vertir esta solución a un vaso que contenga 75 ml. de una solución al 1% de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y 25 ml. de metanol absoluto acidificado con dos gotas de HCl conc. El pH de la solución final, debe ser cerca de 2.5.

Ajustar cuidadosamente la mezcla a pH de 4.0-4.1 con la ayuda de un potenciómetro, con la adición gota a gota de una solución acuosa al 3% de NH_3 . Dejar que el precipitado se asiente y decantar el líquido sobrenadante a través de un filtro de vidrio poroso que debe de estar a peso constante. Lavar el precipitado por decantación con una o dos porciones de 50 ml. de una solución metanol agua, vertir todo el precipitado al filtro y lavar con metanol agua 1:1 primero, y después con metanol hasta que el precipitado esté libre de color rojo. Secar a peso constante a 100 - 105 °C, enfriar y pesar. Moler el precipitado a polvo fino.

Tomar una muestra de carboximetil celulosa de sodio y colocarla en un matraz volumétrico de 50 ml. o en un tubo de Nessler de 50 ml., agregar solución 3 M de NH_3 , con agitación continua hasta que la muestra se disuelva. Diluir a la marca con la misma solución, y calcular el contenido del cobre de la solución comparando con la curva de referencia.

Del peso de carboximetil celulosa de cobre, calcular la pureza y del contenido de cobre, el grado de sustitución.

CALCULOS

$$C = \frac{\text{Gramos Cu de la gráfica}}{\text{gramos de CuCMC}}$$

C = cantidad de cobre en CuCMC

$$\text{G.S.} = \frac{162 C}{32 - 89 C}$$

Conociendo el grado de sustitución, la pureza se calcula de la siguiente manera:

$$\% \text{NaCMC} = \frac{\text{Peso de CuCMC} \frac{\text{NaCMC}}{\text{CuCMC}}}{\text{peso de muestra}} \cdot 100$$

$$\frac{\text{NaCMC}}{\text{CuCMC}} = \frac{162 + 80 (\text{G.S.})}{162 + 89 (\text{G.S.})}$$

$$\text{CuCMC} = 162 + 89 (\text{G.S.})$$

R E S U L T A D O S

— La precipitación de la SAL DE COBRE de la carboximetil celulosa, se obtiene en forma cuantitativa, si el éter del que se va a precipitar está perfectamente disuelto en agua. La presencia de un poco de metanol y una buena agitación, ayudan a la dispersión de las partículas de cmc en agua facilitando la solubilidad. El hidróxido de sodio que se agrega, aumenta este fenómeno asegurando también la solubilidad de algo de la forma ácida que estuviera presente. El pH es importante que se mantenga ácido, antes de la precipitación de la sal de cobre del éter, para evitar la precipitación lateral del hidróxido de cobre que imparte el aspecto gelatinoso al precipitado, impidiendo la precipitación completa de la sal cúprica o en otros casos aumentando la cantidad de cobre en el precipitado, falseando los resultados de activó y grado de sustitución.

— El pH final de precipitación es 4.0-4.1 porque es el PUNTO ISOELECTRICO de la sal de cobre de carboximetil celulosa, además a pH mayor de 4.1 se provoca la precipitación masiva de hidróxido cúprico.

— El lavado del precipitado con METANOL-AGUA, sirve para asegurar la eliminación de impurezas en la muestra como cloruro y glicolato de sodio.

— La extracción del COBRE de la CuCMC con soluciones amoniacales de concentración conocida, es necesaria para poder seguir un método colorimétrico.

— La literatura informa, que la estabilidad del complejo cúprico amoniacal en soluciones acuosas de amoníaco es muy alta y puede confiarse de los resultados de muestras que hayan permanecido en solución por 3 meses.

— Podría recomendarse para aquellos laboratorios que no disponen de un colorímetro, la elaboración de una serie tipo que puede utilizarse para comparar la intensidad del color de una muestra problema, pues los resultados obtenidos, indican variaciones de grado de sustitución del orden de ± 0.08 de unidad.

— En algunos tipos particulares de muestras: las no uniformemente sustituidos a los de bajo grado de sustitución (menor de 0.6), puede observarse que la solución del complejo cúprico amoniacoal tienen pequeñas fibras insolubles que presentan una interferencia para el desarrollo de un método colorimétrico, este problema se resolvió después de formar la solución, pasarla a una centrífuga con el fin de separar la materia insoluble y disponer de una solución completamente clara para pasarla a un colorímetro.

ANALISIS DE TIEMPOS.

1ra. parte del análisis.

Preparación muestra	10 mins.
Preparación solución	15 "
Precipitación sal de cobre	10 "
Filtrado y lavado	10 "
Secado	60 "
	<hr/>
	105 "

2da. parte.

Peso muestra	5 mins.
Disolución muestra	15 "
Lectura	10 "
	<hr/>
	30 "

Cálculos y Reportes

15 mins.

Tiempo total

150 "

Al compararse los tiempos de análisis en el método EYLER y CONNER y en el del método modificado. _____

EYLER y CONNER	465 mins.
Modificado	150 "

Puede observarse que los tiempos de análisis se mejoraron reduciéndose a la tercera parte, sin sacrificar exactitud y precisión en el método.

S E G U N D A P A R T E

Procesos que existen para la preparación de éteres carboxialquílicos de la celulosa.

Los procesos que existen para la preparación de los éteres carboxialquílicos de la celulosa, son de dos tipos: "PROCESOS SECOS Y PROCESOS HÚMEDOS". La diferencia que existe entre ellos, es la relación del medio de reacción a celulosa seca en peso.

PROCESOS SECOS.

El proceso seco más tradicional que se usa para la preparación de éteres carboxialquílicos de la celulosa, es aquél que se lleva a cabo en mezcladoras del tipo WERNER - PFLEIDERER (16).

En este proceso el álcali-celulosa se prepara de dos maneras: En la primera se tratan hojas de celulosa en una prensa, la cual se llena lentamente con solución de hidróxido de sodio (17), al 18% de concentración (en peso), se deja en contacto de 30 a 60 mins. con la celulosa a una temperatura que varía de 15 a 30 °C. Se exprime el hidróxido de sodio sobrante, se retiran las hojas y pasan a un desmenuzador.

La segunda manera de preparar el álcali-celulosa, es mezclar sencillamente celulosa molida de 60 a 80 mallas con hidróxido de sodio al 18% de concentración en peso, a una temperatura que varía entre 15 y 30 °C durante dos horas (18).

Después de haber preparado el álcali-celulosa por cualquiera de las dos formas mencionadas, éste se mezcla con el eterificante durante 3 horas aproximadamente, y la mezcla se deja reposar de 16 a 18 horas a una temperatura que varía de 50 a 60 °C, después de lo cual, se obtiene un producto de tipo técnico.

Otro proceso que se puede considerar seco, es el proceso, WALDECK, (Proceso continuo) (19).

En este proceso se utiliza celulosa finamente dividida (40 a 300 mallas), en solución acuosa de ácido monocloroacético al 49% de concentración en peso, y se mezclan perfectamente en un equipo semejante a un secador rotatorio.

Después de que se mezclan la celulosa y el ácido monocloroacético, se agrega carbonato de sodio para neutralizar el ácido monocloroacético, en la siguiente etapa se agrega una solución al 50% de hidróxido de sodio lentamente y en forma de pequeñas gotas. El producto obtenido es de grado técnico.

PROCESOS HUMEDOS.

Los procesos húmedos utilizan un tanque provisto de agitación y una chaqueta, en la cual, se puede hacer circular agua fría o vapor.

El álcali-celulosa, generalmente se prepara en el mismo equipo.

La diferencia fundamental entre los procesos húmedos, es el medio de reacción usado; los más comunes son: alcohol etílico-agua (20), alcohol isopropílico-agua (21), alcohol terbutílico-agua (22), y mezclas de etanol-benceno agua (23), en dos fases.

Los procesos húmedos para la preparación de éteres carboxialquílicos de la celulosa, consisten en agregar la celulosa molida (40 a 60 mallas) en el medio de reacción. Se agrega hidróxido de sodio, cuya concentración puede variar desde 40 a 75%, y se deja en contacto por un período de tiempo de 30 a 120 mins., a una temperatura que varía de 5 a 30 °C. Luego se agrega el eterificante, se deja reaccionando durante 1 a 6 horas a temperaturas que varían desde 40 a 75 °C, se neutraliza el exceso de hidróxido de sodio, se retira el medio de reacción por centrifugación u otro medio y se obtiene un producto de tipo técnico.

PRINCIPALES VENTAJAS DE LOS PROCESOS SECOS Y HUMEDOS.

En conclusión: puede decirse que los procesos secos tienen la desventaja de tener una baja eficiencia en la obtención de éteres carboxialquílicos de la celulosa de 50 a 67%), debido a que el producto se disuelve parcialmente en el medio de reacción y las fibras de celulosa atrapados ya no tienen oportunidad de reaccionar; además se obtiene un

producto que no es uniforme en la sustitución.

La uniformidad (24), en las reacciones de la celulosa se define como el resultado de que cada unidad de anhidro glucosa haya tenido igual oportunidad de exposición a los reactivos con los cuales está en contacto.

Debido a que la sustitución no es uniforme en este tipo de procesos, se obtienen productos cuyas propiedades de flujo presentan tixotropía. La literatura (25), dice que la tixotropía que presenta una solución, es una función inversa de la uniformidad de la sustitución.

La principal ventaja de los procesos secos, es que manejan poco volumen de disolventes, lo que conduce a disminuir los costos.

Los procesos húmedos tienen la ventaja sobre los procesos secos de ser más eficientes (Se obtiene 70 a 90%).

Según la literatura (26), este tipo de procesos (húmedos), facilitan la obtención de productos uniformemente sustituidos.

Esto último evidentemente sería una ventaja de los procesos secos.

Programa de investigación usando alcohol isopropílico-agua como medio de reacción para preparar éteres carboxialquílicos de la celulosa.

En la preparación de éteres carboxialquílicos de la celulosa, existen símbolos y términos propios de esta rama de la tecnología. Advirtiéndolo que algunos son convencionales totalmente.

G.S.T.	Grado de sustitución teórico. Moles de eterificante que se hacen reaccionar por mol de celulosa.
G.S.	Grado de sustitución. Moles de grupos carboxilos sustituidos por mol de celulosa.
$E = \frac{G.S.}{G.S.T.} \times 100$	Eficiencia de eterificación.
%XNaOH	Por ciento de exceso de hidróxido de sodio (moles de hidróxido de sodio de exceso por mol de eterificante que se hace reaccionar) x 100.
R= d/c	Relación de disolvente a celulosa seca en peso.

En la preparación de éteres carboxialquílicos de la celulosa, es necesario que exista un exceso de NaOH cuando se esté efectuando la eterificación.

⊕ NaOH	Tiempo en el cual, se agrega el hidróxido de sodio para preparar el álcali-celulosa (minutos).
Tal.	Temperatura a la cual, se prepara el álcali-celulosa (°C).
⊕ al	Tiempo en el cual, se prepara el álcali-celulosa (minutos).

θ a.m.c.a.	Tiempo en el cual, se agrega el ácido monocloroacético al reactor (minutos).
θ m.c.a.s.	Tiempo en el cual, se agrega el monocloroacetato de sodio al reactor (minutos).
θ e	Tiempo de eterificación (horas).
Te	Temperatura eterificación ($^{\circ}$ C).
%m.c.a.s.	Por ciento de moles de celulosa tratados con monocloroacetato de sodio (% mol).
%a.m.c.a.	Por ciento de moles de celulosa tratados con ácido monocloroacético (% mol).
μ a 1%	Viscosidad aparente de las soluciones acuosas de carboximetil celulosa de sodio al 1% en peso (cps).
μ a 2%	Viscosidad aparente de las soluciones acuosas de carboximetil celulosa de sodio al 2% en peso (cps).
PBH%	Pureza Base Húmeda: cantidad del producto (activo) por cada 100 gms. de muestra húmeda.
FBS%	Pureza Base Seca: cantidad del producto (activo) por cada 100 gms. de muestra seca.
NaCl%	Gramos de cloruro de sodio por cada 100 gms. de muestra.

NaGli. %	Gramos de glicolato de sodio por cada 100 gms. de muestra.
$\text{Tixox} = \frac{\mu_a (1 \text{ ó } 2\%)}{\mu_a (x\%)}$	Tixotropía de soluciones de carboximetil celulosa de sodio. Razón de la viscosidad aparente de las soluciones acuosas de carboximetil celulosa de sodio al 1 ó 2% en peso, a la viscosidad aparente de soluciones de carboximetil celulosa de sodio en solución acuosa de cloruro de sodio, al 0.25, 0.50 ó 0.75% de concentración en peso.
μ_a 0.75%	Viscosidad aparente de las soluciones de carboximetil celulosa de sodio en solución acuosa de cloruro de sodio, al 0.75% de concentración en peso (cps).
μ_a 0.50%	Viscosidad aparente de soluciones de carboximetil celulosa de sodio en soluciones acuosas de NaCl, al 0.5% de concentración en peso (cps).
μ_a 0.25%	Viscosidad aparente de soluciones de carboximetil celulosa de sodio en solución acuosa de cloruro de sodio, al 0.25% de concentración en peso (cps).
Transparencia	Es una medida indirecta de las características de las soluciones de carboximetil celulosa de sodio e indica la <u>transparencia</u> de ella.
Puntuación	Calificación.
+ 200S	Excelente
200	Aceptable

180	Aceptable para algunos usos.
- de 180	Mala.
pH	Medida del potencial de hidrógeno en solución acuosa de carboximetil <u>celu</u> losa de sodio, al 1 ó 2% en peso.
Color	Método también empírico que indica en una solución acuosa de carboxime-til celulosa de sodio, si el produc-to sufrió alguna oxidación o se " <u>quemó</u> ", durante el proceso.
Cel. 1	Celulosa de madera de 95% de celu-losa y de 12 segundos al 1% (método A.C.S. cupramonio).
Cel. 2	Celulosa de madera de 95% de celu-losa y de 14 segundos al 1% (método A.C.S. cupramonio).
Cel. 3	Celulosa de algodón de 99% de <u>celu</u> losa y de 40 segundos al 1% (método A.C.S. cupramonio).
Cel. $\frac{2}{3}$	Mezcla de celulosas en razón de 70% de celulosa 2, y 30% de celulosa 3 en peso.

La razón por la cual se escogió el alcohol isopropílico y agua como medio de reacción, fue debido al resultado de pruebas reportadas en la literatura (19), en las cuales se comparó el grado de sustitución obtenido con diferentes medios de reacción y el grado de sustitución obtenido con alcohol isopropílico-agua, bajo las mismas condiciones de reacción. Los resultados reportados son:

Medio de reacción-agua usados:	Susti- tución obtenida	Sustitución con alcohol isopro- pílico-agua bajo las mismas condiciones de reacción:
Alcohol metílico	0.16	0.90
Alcohol etílico	0.35	0.90
Alcohol n-propílico	0.38	0.65-0.70
Alcohol n-butílico	0.61	0.90
Alcohol isobutílico	0.31	0.65-0.70
Alcohol secbutílico	0.37	0.65-0.70
Alcohol terbutílico	0.88	0.90
Acetona	0.39	0.65-0.70
Dioxano	0.45	0.65-0.70

Como puede observarse, el alcohol isopropílico muestra una marcada superioridad en eficiencia de la sustitución. Con la excepción del producto obtenido con alcohol terbutílico, la calidad de la solución obtenida en todos los demás casos, es inferior bajo las mismas condiciones de reacción.

Las razones del éxito obtenido con el alcohol isopropílico y agua, no son claras; pero se cree que combina una inerticidad sustancial hacia los reactivos con la habilidad de tomar el agua formada en la reacción, mientras que mantiene la no solvencia del producto. La no solvencia sola, sin embargo, es insuficiente en vista de que se ha encontrado que diluentes como el hexano, el cual no disuelve el producto, no previene la formación de una masa del éter de la celulosa.

Los datos mencionados en la obtención de éteres carboxialquílicos de la celulosa son:

El álcali-celulosa se prepara en unos 30 a 120 minutos, a una temperatura que varía de 17 a 30°C, se adiciona el ácido monocloroacético en un tiempo aproximado de 30 minutos y se deja reaccionar durante 2 a 6 horas, a una temperatura que varía desde 0 a 100°C, se neutraliza el exceso de hidróxido de sodio con ácido acético y el producto se lava con etanol-agua, a una concentración de 70% en peso, se exprime el líquido lavador y el producto se seca a 100°C. La concentración de isopropanol-agua varía desde 60 a 100% en peso.

Adicionalmente, la literatura mencionada (25), recomienda que para obtener éteres carboxialquílicos de la celulosa, cuya sustitución sea uniforme (obteniéndose productos cuyas propiedades de flujo en solución sean no tixotrópicas), se prepare el álcali-celulosa con un gran exceso de sosa del orden de 200 a 400%, reduciendo antes de empezar la eterificación hasta 0-5%, neutralizando con ácido acético y luego llevando a cabo la eterificación en las condiciones mencionadas anteriormente.

Como podrá observarse, los datos que proporciona la literatura, no dicen nada acerca de lo que sucede dentro los límites que señala como apropiados para la obtención de éteres carboxialquílicos de la celulosa; debido a esto, se hizo un programa de investigación mediante el cual, se pueda saber qué ocurre dentro de los rangos señalados, y obtener el efecto de las diferentes variables que intervienen en la preparación de los éteres carboxialquílicos de la celulosa, sobre las propiedades útiles de éstos, y así poder obtener productos que llenen las especificaciones de algún uso particular.

El programa de investigación se dividió en tres partes:

La primera, se dedicó a obtener los límites probables, en los cuales, se puede obtener la carboximetil celulosa de sodio, con una eficiencia en la eterificación aceptable.

La segunda parte, se dedicó a optimizar las condiciones de reacción; basándose en los rangos más probables obtenidos en la primera parte. La tercera parte del programa, se dedicó a obtener un producto que sea uniformemente sustituido, aplicando las condiciones de reacción encontradas en la segunda parte del programa.

PRIMERA PARTE DEL PROGRAMA:

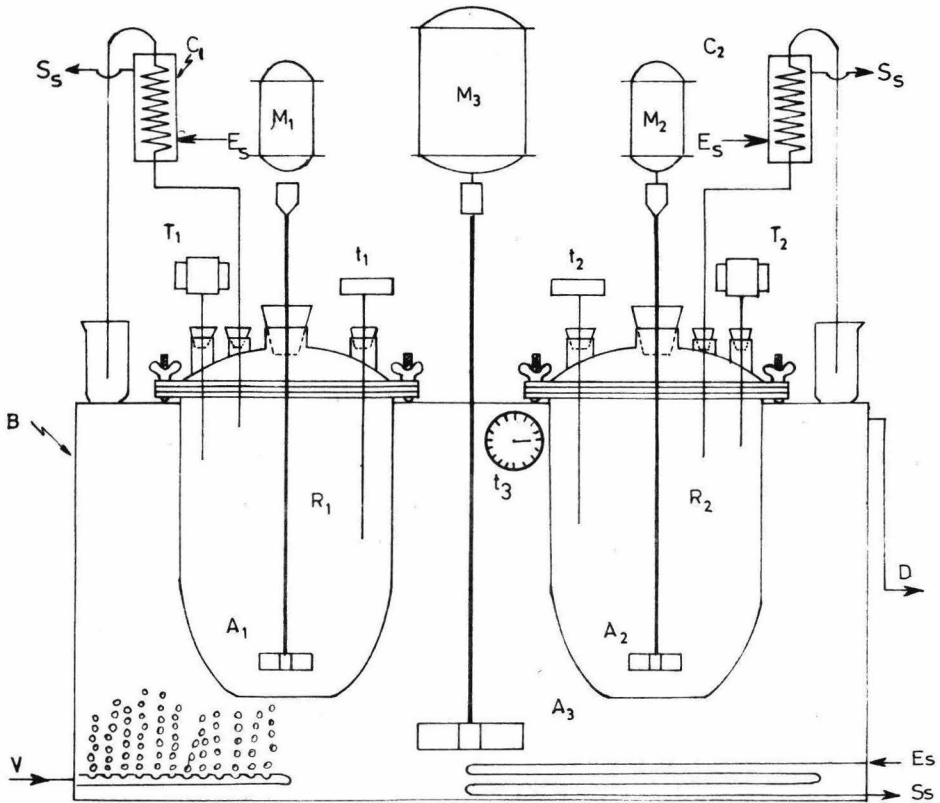
Para poder establecer los rangos más probables, en los cuales, se obtiene una eficiencia de reacción aceptable, se programó cuantear los efectos de las variables que intervienen en la preparación de los éteres carboxialquílicos de la celulosa, sobre las variables cuya combinación puedan llenar las especificaciones de un producto, para algún uso particular. Las variables principales son:

- G.S.= Grado de sustitución.
 a= Viscosidad de la solución de C.M.C. en agua al 1 ó 2% en peso.
 Tixo= $\mu a / \mu a 0.75\%$ Tixotropía de la solución de C.M.C.
 Trans.= Transparencia de la solución de C.M.C.

Las interrogantes a resolver en la primera parte del programa fueron:

	No. de cargas experimentales.
¿En qué afecta, si el hidróxido de sodio que sirve para preparar el álcali-celulosa se agrega rápida o lentamente?	1 - 2
¿En qué variables afecta agregar el eterificante rápida o lentamente?	3 - 4
¿Qué efectos causa la variación del por ciento de exceso de sosa en la reacción de eterificación?	5 - 8
¿Qué efectos causa la variación de la temperatura a la cual se prepara el álcali-celulosa?	9 - 12
¿Qué efectos causa la variación de la concentración de alcohol isopropílico en la reacción?	13 - 16
¿Qué efectos causa la variación del tiempo de eterificación?	17 - 20
¿Qué efectos causa la variación de la temperatura de eterificación?	21 - 23
¿Qué efectos causa la variación de la relación de disolvente a celulosa seca?	24 - 27
¿Qué efectos causa la variación de la relación de eterificantes?	28 - 31

Para tratar de contestar las preguntas formuladas, se contó con el siguiente equipo experimental:



- M_1 y M_2 = Motores de 1/64 de caballo con velocidad variable.
 R_1 y R_2 = Reactores piloto de vidrio de 1500 ml. de capacidad.
 M_3 = Motor del agitador que homogeniza la temperatura del baño de agua.
 B.- Baño de agua de 40 lts. de capacidad.
 t_1 ; t_2 .- Termómetro de carátula de 0 a 100°C, para observar la temperatura de la masa en reacción.
 t_3 .- Termómetro de carátula de 0 a 100°C, para observar la temperatura del baño.
 C_1 y C_2 = Condensadores de reflujo.
 T_1 y T_2 = Tanques con chaqueta de vapor, para cargar soluciones concentradas de hidróxido de sodio.
 A_1 y A_2 = Agitadores para mover la masa en reacción.
 A_3 = Agitador para homogenizar la temperatura del baño.
 E.s.= Entrada de salmuera de - 5 a - 7°C.
 S.s.= Salida de salmuera.
 D= Drenaje para mantener un nivel constante en el baño.
 V= Entrada de vapor.

Los dos reactores trabajando simultáneamente, permitieron hacer contrastes, ya que la agitación y la temperatura eran las mismas en los dos reactores piloto.

Los condensadores de reflujo, permiten mantener prácticamente constante la relación de disolvente a celulosa seca, y debido a que no se trabajó a temperaturas más altas que la temperatura de abullición del alcohol isopropílico, la variación de la temperatura en la masa en reacción, se mantuvo constante, ayudando la gran masa de agua que rodeó a los reactores piloto.

Además, se contó con un secador de charolas piloto, cuya temperatura media se mantuvo a 70°C.

Como tanques purificadores, se emplearan los reactores piloto.

Antes de empezar a experimentar, se determinó en una columna "Vigreux", a la que se le adaptó reflujo, la tem-

peratura de ebullición del azeótropo de alcohol isopropílico y agua, a la presión de 585 mm. de Hg. El azeótropo tiene una composición de 84.70% en peso de alcohol isopropílico y destila a 74°C. Estos datos se aplicaron para tratar de utilizar alcohol isopropílico a la concentración encontrada, y limitar la temperatura de reacción.

En general, el proceso que se siguió para la experimentación que se llevó a cabo, fue de la siguiente manera:

Habiendo escogido el G.S.T., % x NaOH y R= d/c, se calculan las cantidades de materias primas que debe llevar cada lote experimental.

Teniendo el reactor limpio y seco, se carga el alcohol isopropílico, después se agrega celulosa molida (40-60 mallas), cuidando de que no se pegue en las paredes, ya que si sucede; no reacciona y al final aparecen fibras en la solución, disminuyendo aparentemente la eficiencia de la reacción, falseando así los resultados. Si el eterificante se agrega lentamente, se aparta una cantidad de alcohol isopropílico que permita disolver en él el eterificante, (sólo el ácido monocloroacético es soluble en alcohol isopropílico, el monocloroacetato de sodio no).

Si se usa solución de hidróxido de sodio, cuya concentración sea mayor de 50%, conviene disolverla en el tanque que tiene chaqueta de vapor, para facilitar la solubilidad del hidróxido de sodio sólido.

Después de que el reactor piloto tiene alcohol isopropílico-agua y celulosa, se pone en marcha el agitador observando que toda la masa se mueva perfectamente. La agitación se pudo controlar fácilmente, debido a que se contó con motores de velocidad variable. El siguiente paso consiste en agregar la solución de hidróxido de sodio, controlando la temperatura a la cual se va a preparar el álcali-celulosa. En todos los casos se pudo observar, que a medida que la solución de hidróxido de sodio se agrega, la celulosa sufre un aumento pequeño de volumen. Se deja agitando un tiempo y después se agrega el eterificante, dejando agitar o no un tiempo determinado. El siguiente paso

consiste en elevar la temperatura, para que la eterificación se efectúe en un tiempo determinado, después del cual se neutraliza el exceso de hidróxido de sodio que debe de haber para que la eterificación se efectúe. Con la neutralización del exceso de hidróxido de sodio, se termina lo que puede considerarse como la preparación de éteres carbxialquílicos de la celulosa, ya que las operaciones siguientes son:

Separar el medio de reacción (en este caso alcohol isopropílico-agua) del producto, por medio de centrifugación, exprimiendo el producto por presión hidráulica, por medio de filtros y vacío etc. El producto separado del medio de reacción puede secarse y molerse, con lo cual se consigue un producto de grado técnico. Si al producto separado del medio de reacción se le eliminan subproductos de la reacción, principalmente cloruro de sodio, se dice que se obtienen productos purificados. La purificación de los productos, se llevó a cabo en este caso con etanol-agua, a una concentración de 70% en peso (de etanol), y con una relación de disolvente a producto de 20/1 en peso. Los lavados se hicieron sencillamente, agregando la solución etanol-agua al 70% (en peso) en los reactores piloto, después se agregó el producto de un lote experimental, ya habiendo retirado lo mejor posible el alcohol isopropílico-agua, y se dejó agitando durante $\frac{1}{3}$ hora, después de lo cual se retiró el líquido lavador, esta operación se repitió generalmente, dos veces, con el objeto de obtener un producto de alta pureza y poder probar con mayor seguridad, el efecto que causa la presencia de cloruro de sodio en las soluciones de C.M.C. Por último el producto purificado pasó a un secador de charolas piloto a 70°C aproximadamente, hasta una humedad de 6-8%.

Después de haber secado el producto purificado, se le sometió a pruebas de laboratorio.

En el desarrollo del programa de investigación, se fueron aplicando los resultados obtenidos (algunas veces ya habían sido determinados en el laboratorio, y en ocasio

nes sólo mediante apreciaciones visuales, ya que un análisis completo de un lote experimental puede tardar hasta 48 horas).

La tabla No.1, muestra las condiciones de reacción en las cuales se probaron los efectos de las diferentes variables, que intervienen en la preparación de los éteres carboxialquílicos de la celulosa.

De los resultados visuales y de laboratorio de la primera parte del programa, quedaron aún las siguientes interrogantes que formaron la segunda parte del programa investigación:

Ver tabla No. 2

	No. de lote experimental.
¿Se puede acortar el tiempo de eterificación con las condiciones encontradas en la primera parte? a). Usando monocloroacetato de sodio.....	32 - 34 - 36
b). Usando ácido monocloroacético....	33 - 35 - 37
¿Qué sucede si se usan grandes excesos de hidróxido de sodio en la eterificación? a). Usando ácido monocloroacético	38 - 41
b). Usando monocloroacetato de sodio.	42 - 43
¿Qué sucede si la relación de disolvente a celulosa se abate aún más, que en la primera parte del programa de investigación; pero usando soluciones de hidróxido de sodio concentradas (arriba del 50% em peso), para poder usar alcohol isopropílico del 84% en peso? a). Usando 50% de ácido monocloroacético como eterificante.....	44 - 46 - 48
b). Usando ácido monocloroacético.....	45 - 47 - 49

¿Cuál es la variación de la eficiencia de la eterificación con respecto al grado de sustitución teórico? a). Usando 50% de ácido monocloroacético como eterificante.	50 - 52 - 54 56 - 58
b). Usando ácido monocloroacético.....	51 - 53 - 55 57 - 59

La tercera parte del programa, se de dicó a obtener un éter carboxialquílico de la celulosa (carboximetil celulosa de sodio), que en soluciones acuosas diera propiedades de flujo no tixotrópicas, para lo cual, quedaron aún las siguientes interrogantes:

Según los resultados de la primera y segunda parte del programa: ¿Reduciendo la relación de disolvente a celulosa, se puede obtener un producto bajo en tixotropía?.....	60 - 64
¿Qué por ciento de exceso de hidróxido de sodio en la eterificación, debe de usarse para que ésta se lleve a cabo, si se usa un exceso de hidróxido de sodio grande, cuando se prepara el álcali-celulosa?....	65 - 68
Habiendo encontrado el exceso de hidróxido de sodio (aproximadamente) <u>necesario</u> para llevar a cabo la eterificación: ¿Cuál es el exceso de hidróxido de sodio mínimo necesario con el cual, deberá de prepararse el álcali-celulosa para que el éter carboxialquílico de la celulosa (en solución), dé propiedades de flujo no tixotrópicas?.....	69 - 74

Tabla No. 1

Nl. Exp.	Efecto. de	G.S.T	% X NaOH %mol.	% a.m.c.a. %mol.	R= d/c	Ca %Peso	φ NaOH mins.	T al. °C	φ al. mins.	φ a.m.c.a. mins.	φ m.c.a.s. mins.	T e °C	φ e hrs.
1	φNaOH	1	15	100	25/1	75	0.5	25	30	0.5		55	5
2	φNaOH	1	15	100	25/1	75	30	25	30	0.5		55	5
3	φa.m.c.a.	1	15	100	25/1	75	30	25	60	0.5		55	5
4	φa.m.c.a.	1	15	100	25/1	75	30	25	60	30		55	5
5	%XNaOH	1	5	100	25/1	75	10	25	60	0.5		55	5
6	%XNaOH	1	10	100	25/1	75	10	25	60	0.5		55	5
7	%XNaOH	1	25	100	25/1	75	10	25	60	0.5		55	5
8	%XNaOH	1	50	100	25/1	75	10	25	60	0.5		55	5
9	Tal.	1	15	100	25/1	75	15	18	60	0.5		55	5
10	Tal.	1	25	100	25/1	75	15	18	60	0.5		55	5
11	Tal.	1	15	100	25/1	75	15	40	60	0.5		55	5
12	Tal.	1	25	100	25/1	75	15	40	60	0.5		55	5
13	Ca.	1	25	100	25/1	70	15	18	60	0.5		55	5
14	Ca.	1	25	100	25/1	80	15	18	60	0.5		55	5
15	Ca.	1	25	100	25/1	85	15	18	60	0.5		55	5
16	Ca.	1	25	100	25/1	90	15	18	60	0.5		55	5
17	φe	1	25	100	25/1	80	15	18	60	0.5		55	2
18	φe	1	25	100	25/1	80	15	18	60	0.5		55	3
19	φe	1	25	100	25/1	80	15	18	60	0.5		55	4
20	φe	1	25	100	25/1	80	15	18	60	0.5		55	6
21	Te	1	25	100	25/1	80	15	18	60	0.5		50	5
22	Te	1	25	100	25/1	80	15	18	60	0.5		65	5
23	Te	1	25	100	25/1	80	15	18	60	0.5		70	5
24	R= d/c	1	25	100	18/1	80	15	18	60	0.5		70	5
25	R= d/c	1	25	100	20/1	80	15	18	60	0.5		70	5
26	R= d/c	1	25	100	22/1	80	15	18	60	0.5		70	5
27	R= d/c	1	25	100	30/1	80	15	18	60	0.5		70	5
28	%a.m.c.a.	1	25	0	18/1	80	30	18	60		0.5	70	5
29	%a.m.c.a.	1	25	25	18/1	80	30	18	60	0.5	0.5	70	5
30	%a.m.c.a.	1	25	50	18/1	80	30	18	60	0.5	0.5	70	5
31	%a.m.c.a.	1	25	75	18/1	80	30	18	60	0.5	0.5	70	5

Per la fo. 2

Nl. Exp.	Efecto de	G.S.T	%X NaOH %mol.	% a.m.c.a. %mol.	R= d/c	Ca % Peso	ϕ NaOH mins.	T at. °C	ϕ at. mins.	ϕ a.m.c.a. mins.	ϕ m.c.a.s. mins.	T e °C	ϕ e hrs.
32	θe	1	35	0	17.5/1	82.00	30	18	120		0.5	70	4
33	θe	1	35	100	17.5/1	82.00	30	18	120	0.5		70	4
34	θe	1	35	0	17.5/1	82.00	30	18	120		0.5	70	3
35	θe	1	35	100	17.5/1	82.00	30	18	120	0.5		70	3
36	θe	1	35	0	17.5/1	82.00	30	18	120		0.5	70	2
37	θe	1	35	100	17.5/1	82.00	30	18	120	0.5		70	2
38	%XNaOH	1	30	100	18/1	80	30	18	120	0.5		70	3
39	%XNaOH	1	40	100	18/1	80	30	18	120	0.5		70	3
40	%XNaOH	1	50	100	18/1	80	30	18	120	0.5		70	3
41	%XNaOH	1	110	100	18/1	80	30	18	120	0.5		70	3
42	%XNaOH	1	50	0	18/1	80	30	18	120		0.5	70	3
43	%XNaOH	1	194	0	18/1	80	30	18	120		0.5	70	3
44	NaOH50%	1	35	50	17.4/1	82.8	30	18	120	0.5	0.5	70	4
45	NaOH50%	1	35	100	17.4/1	82.8	30	18	120	30		70	4
46	NaOH65%	1	35	50	17.3/1	83.0	30	18	120	0.5	0.5	70	4
47	NaOH65%	1	35	100	17.3/1	83.0	30	18	120	30		70	4
48	NaOH75%	1	35	50	17.2/1	83.10	30	18	120	0.5	0.5	70	4
49	NaOH75%	1	35	100	17.2/1	83.10	30	18	120	30		70	4
50	G.S.T.	0.8	35	50	17.3/1	83.0	30	18	120	0.5	0.5	70	4
51	G.S.T.	0.8	35	100	17.4/1	82.5	30	18	120	30		70	4
52	G.S.T.	0.9	35	50	17.4/1	82.8	30	18	120	0.5	0.5	70	4
53	G.S.P.	0.9	35	100	17.5/1	82.4	30	18	120	30		70	4
54	G.S.T.	1.1	35	50	17.6/1	81.8	30	18	120	0.5	0.5	70	4
55	G.S.T.	1.1	35	100	17.6/1	81.8	30	18	120	30		70	4
56	G.S.T.	1.2	35	50	17.5/1	82.0	30	18	120	0.5	0.5	70	4
57	G.S.P.	1.2	35	100	17.6/1	81.5	30	18	120	30		70	4
58	G.S.T.	1.5	35	50	17.4/1	81.2	30	18	120	0.5	0.5	70	4
59	G.S.P.	1.5	35	100	17.9/1	80.4	30	18	120	30		70	4

Tabla No. 3

Nl. Exp.	Efecto de	G.S.T.	% X	% X	%	R = d/c	Ca	ϕ	T	ϕ	ϕ	ϕ	T	ϕ	
			NaOH al.	NaOH et.	m.c.a.		% Peso	NaOH	al.	al.	m.c.a.	m.c.a.s.	e	e	
			% mol	% mol	% mol				mins	°C	mins	mins	mins	°C	hrs
60	R = d/c	1		50	100	17.0/1	82.0	30	18	120	30		70	4	
61	R = d/c	1		50	100	16.0/1	82.0	30	18	120	30		70	4	
62	R = d/c	1		50	100	15.5/1	82.0	30	18	120	30		70	4	
63	R = d/c	1		50	100	15.0/1	82.0	30	18	120	30		70	4	
64	R = d/c	1		50	100	14.5/1	82.0	30	18	120	30		70	4	
65	%XNaOH	1	100	25	100	17.5/1	82.0	30	18	120	30		70	4	
66	%XNaOH	1	200	20	100	17.5/1	82.0	30	18	120	30		70	4	
67	%XNaOH	1	225	15	100	17.5/1	82.0	30	18	120	30		70	4	
68	%XNaOH	1	250	10	100	17.5/1	82.0	30	18	120	30		70	4	
69	%XNaOH	1	275	15	100	17.5/1	82.0	30	18	120	30		70	4	
70	%XNaOH	1	280	15	100	17.5/1	82.0	30	18	120	30		70	4	
71	%XNaOH	1	285	15	100	17.5/1	82.0	30	18	120	30		70	4	
72	%XNaOH	1	290	15	100	17.5/1	82.0	30	18	120	30		70	4	
73	%XNaOH	1	295	15	100	17.5/1	82.0	30	18	120	30		70	4	
74	%XNaOH	1	300	15	100	17.5/1	82.0	30	18	120	30		70	4	

R E S U L T A D O S

Los resultados de los lotes experimentales pueden verse en las tablas 1' y 1", correspondientes a la primera parte del programa. De manera semejante, las tablas 2'; 2", 3' y 3", contienen los resultados de la segunda y tercera parte del programa de investigación.

Para facilitar la interpretación, tanto del programa de investigación, como de los resultados obtenidos, pueden verse las figuras correspondientes a los lotes experimentales que forman parte de las interrogantes planteadas en el programa de investigación. Conviene aclarar que en muchas figuras, las curvas que unen los puntos, no deben utilizarse para interpolación, sino sólo sirven para observar un cambio en las principales variables, cuya combinación determina un uso específico del éter carboxialquílico de la celulosa estudiado.

Debido a que se fueron aplicando los resultados conforme se iba desarrollando el programa de investigación, es conveniente describir las observaciones y resultados obtenidos en la preparación de los éteres carboxialquílicos de la celulosa.

Es interesante observar durante la preparación del álcali-celulosa, que en el momento de agregar la solución de hidróxido de sodio, las fibras de celulosa sufren un aumento de volumen casi instantáneo, que con la agitación este aumento se aprecia en toda la masa reaccionante.

De la primera observación nació la pregunta: ¿En qué afecta, si el hidróxido de sodio que sirve para preparar el álcali-celulosa se agrega rápida o lentamente? La respuesta que dio, según los resultados, parece bastante lógica, y es que agregándola lentamente, el producto obtenido es menos tixotrópico, lo cual, está de acuerdo con la teoría que dice, que la tixotropía de la carboximetil celulosa, es inversamente proporcional a la uniformidad de la sustitución. Todas las demás propiedades no fueron afectadas o sea el G.S. ni la transparencia. Estos resultados fueron de los lotes experimentales 1 y 2, hechos en los dos reactores piloto simultáneamente con la misma veloci-

dad de agitación y variación de temperatura.

Para determinar: ¿En qué variables afecta agregar el esterificante rápida o lentamente? Se hicieron dos lotes experimentales (3 y 4) de manera semejante a los dos primeros, pero ahora agregando la solución de hidróxido de sodio en 30 minutos.

Los resultados obtenidos no tienen diferencias notables en los valores de las variables investigadas.

Para saber qué efectos causa la variación del por ciento de exceso de hidróxido de sodio en la reacción de esterificación; se hicieron cuatro lotes experimentales (5 - 8), en los cuales se agregó la solución de hidróxido de sodio en 10 minutos, basándose en los resultados obtenidos anteriormente.

Los resultados de estos lotes experimentales son muy interesantes, ya que se puede observar en las gráficas correspondientes que:

La viscosidad a cualquier velocidad medida tiende a bajar. La tixotropía medida como la relación de la viscosidad aparente de las soluciones de C.M.C. en soluciones de cloruro de sodio al 0.25, 0.50 y 0.75%, baja cuando el %XNaOH aumenta, observando que hasta un 10% la caída de la tixotropía es muy fuerte, y a partir de un 30% de exceso de hidróxido de sodio en la esterificación hacia delante, ya casi no hay variación, lo cual indicaría, que aumentando el %XNaOH, no debería de bastar para conseguir un producto no tixotrópico.

Otro efecto interesante, es que el G.S. permanece constante a partir de un valor del %XNaOH de 10%.

El otro efecto cuantificado, fue la transparencia que a partir de un valor de 25% es aceptable.

Sólo para comprobar si efectivamente a baja temperatura se logra preparar un mejor álcali-celulosa, se prepararon cuatro lotes experimentales (9 - 12), a dos diferentes excesos de hidróxido de sodio, con el objeto de ver si el exceso de éste podría balancear el efecto de la temperatura. Los resultados muestran que el G.S. y en este caso,

la eficiencia de la eterificación es mayor a baja temperatura.

Aplicando el resultado de los lotes experimentales (9 - 12), y preparando el álcali-celulosa en 60 mins. para distribuir lo mejor posible el hidróxido de sodio, se probaron diferentes concentraciones de alcohol, lotes experimentales (13 - 16).

Los resultados muestran que la eficiencia en la eterificación tiene un máximo a concentraciones entre 80 y 83%.

La viscosidad aparente de las soluciones de carboximetil celulosa de sodio es baja, a concentraciones de alcohol de (70% y 90%).

El efecto de la concentración del medio de reacción sobre la tixotropía de las soluciones de carboximetil celulosa de sodio, es también muy interesante, ya que disminuye a medida que la concentración del medio de reacción aumenta; aunque la tendencia a partir de 80% parece ser la de disminuir muy poco, esto es que parece ser, que no se puede lograr un producto libre de tixotropía, con sólo aumentar la concentración de alcohol isopropílico.

El principal interés perseguido en contestar a la pregunta ¿Qué efectos causa la variación del tiempo de eterificación? es tratar de acortar al mínimo este tiempo, ya que el costo depende bastante de esta variable. Se hicieron cuatro lotes experimentales (17 - 20), variando el tiempo de eterificación de 2 a 6 horas, aplicando en estos lotes experimentales el efecto de la concentración del alcohol isopropílico o sea usando una concentración de 80% en peso.

De los resultados obtenidos, es notorio que la velocidad de reacción es ascendente hasta 4 horas, y a partir de 5 horas en adelante, ya casi no hay variación apreciable. La viscosidad aparente de las soluciones de carboximetil celulosa de sodio, tienden a disminuir cuando el tiempo de eterificación aumenta. La tixotropía se puede notar mejor con la relación de la viscosidad aparente de las solu-

ciones de carboximetil celulosa de sodio en agua a la viscosidad aparente, pero en soluciones de cloruro de sodio al 0.75% en peso, mostrando que a mayor tiempo de eterificación, se obtiene menor tixotropía.

Para conocer qué efectos causa la variación de la temperatura de eterificación, se prepararon tres lotes experimentales, tomando como tiempo de eterificación 5 horas.

De los resultados obtenidos, destaca el aumento de la eficiencia en la eterificación cuando la temperatura aumenta.

La tixotropía tiende a disminuir, a medida que la temperatura de eterificación aumenta.

Se puede notar, que con la aplicación de los efectos de las variables estudiadas, ya la transparencia es bastante aceptable.

Debido a que a mayor temperatura se obtiene una mejor eficiencia, se decidió que la temperatura de eterificación fuera de 70°C, para los siguientes lotes experimentales.

Para encontrar los efectos causados por la variación de la relación de disolvente a celulosa seca, se hicieron cuatro lotes experimentales (24 - 27), tratando de que esta relación fuera mínima (si era posible), ya que el volumen tanto del reactor, como del manejo de disolventes, se reduciría aumentando el volumen de producción.

Los resultados obtenidos muestran, que es afortunadamente ventajoso usar relaciones bajas de disolvente a celulosa seca, ya que la eficiencia de la eterificación aumenta y la transparencia no se afecta. La viscosidad disminuye a medida que la relación de disolvente a celulosa seca es menor. El efecto de la variación de la relación de disolvente a celulosa seca en la tixotropía, también es interesante, ya que disminuye a medida que la relación de disolvente a celulosa seca baja, aunque por la tendencia que muestran los valores, se podría decir que no puede obtenerse un producto libre de tixotropía, con sólo disminuir la relación de disolvente a celulosa seca.

Se hicieron cuatro lotes experimentales (28 - 31), para cuantear los efectos que causa la variación de la relación de eterificantes usados, ya que al emplear monocloroacetato de sodio, traería como consecuencia utilizar menos hidróxido de sodio para preparar el álcali-celulosa.

Los resultados obtenidos muestran desventaja al usar monocloroacetato de sodio, ya que la eficiencia en la eterificación es baja. Además se notó, que si se usan porcentajes menores al 50% de ácido monocloroacético, la transparencia baja considerablemente.

En la segunda parte del programa, se trató de contestar a las preguntas que dejaron más dudas derivadas de la primera parte.

Tratando de reafirmar los datos obtenidos en los últimos lotes experimentales de la primera parte, se hicieron seis lotes con un doble propósito, y fue el de comparar nuevamente el uso del ácido monocloroacético y el monocloroacetato de sodio como eterificante, además de ver si aplicando todos los efectos que tienden a elevar la eficiencia en la eterificación, se podía acortar el tiempo de reacción. Las condiciones usadas para estos lotes experimentales fueron:

G.S.T.	1.0
%XNaOH	35.0
R= d/c	17.5
Ca	82.0
⊖ NaOH	30.0
Tal	18.0
⊖ al	120.0
Te	70.0

Por comodidad, el ácido monocloroacético y el monocloroacetato de sodio, se agregaron rápidamente (se agregaron en 30 seg.).

La pregunta a contestar en esta parte del programa fue: ¿Se puede acortar el tiempo de eterificación con las condiciones encontradas en la primera parte?

a). Usando monocloroacetato de sodio (lotes experimentales 32 - 34 y 36).

b). Usando ácido monocloroacético (lotes experimentales 33 - 35 y 37).

Los resultados muestran, que en cuatro horas de eterificación se consigue una buena eficiencia en ambos casos, aunque la eficiencia en la eterificación sigue siendo mayor usando ácido monocloroacético. En ambos casos, se obtiene buena transparencia a partir de tres horas de reacción, aunque se observa una opalescencia en las soluciones de carboximetil celulosa de sodio preparada con monocloroacetato de sodio.

Comparando la viscosidad aparente y la tixotropía de las soluciones de carboximetil celulosa de sodio, éstas son siempre más bajas usando monocloroacetato de sodio como eterificante.

Con el objeto de observar el efecto de agregar grandes cantidades de exceso de hidróxido de sodio usado en la eterificación para la tercera parte del programa, se hicieron cuatro lotes experimentales (38 - 41), usando ácido monocloroacético.

Los resultados muestran prácticamente, los mismos efectos de la primera parte del programa, es decir, a medida que se aumenta el exceso de hidróxido de sodio en la eterificación, la viscosidad aparente de las soluciones de carboximetil celulosa de sodio decrece, lo mismo sucede con la tixotropía haciéndose notar que a partir de un 50% de exceso de hidróxido de sodio, la eficiencia de la eterificación y la transparencia son muy bajas. La tixotropía aumenta a grandes excesos de hidróxido de sodio.

La causa probable de que la eficiencia en la eterificación sea muy baja usando grandes excesos de hidróxido de sodio, es que se favorece la reacción entre el monocloroacetato de sodio formado y el hidróxido de sodio, formando

glicolato de sodio y cloruro de sodio como subproductos. Pensando en que si la falta de hidróxido de sodio fuera la causante de no poder utilizar monocloroacetato de sodio como eterificante, se hicieron dos lotes experimentales (42-43), usando grandes excesos de hidróxido de sodio.

Los resultados coinciden con los obtenidos anteriormente, esto es, la eficiencia en la eterificación es muy baja.

Debido a la conveniencia de reducir la relación de di solvente a celulosa seca, y además basándose en los buenos resultados obtenidos en la primera parte del programa, se hicieron 6 lotes experimentales, con el objeto también de utilizar alcohol isopropílico al 84%, y como la concentración debe de mantenerse alta para tener una buena eficiencia en la eterificación, obliga a usar soluciones de hidróxido de sodio concentradas (arriba del 50%).

Tres lotes experimentales fueron preparados con un %a.m.c.a.= 50 (44 - 46 - 48), y tres lotes con un %a.m.c.a.= 100 (45 - 47 - 49).

Los resultados muestran nuevamente, que el uso de monocloroacetato de sodio no es muy recomendable, debido a que da bajas eficiencias en la eterificación, con respecto a la del ácido monocloroacético.

El grado de sustitución varió en los dos casos. La diferencia observada, se debe a las relaciones de disolvente a celulosa seca usadas.

Para comprobar si la eficiencia obtenida en los últimos lotes experimentales era aceptable y no estaba lejana de la eficiencia media, se hicieron diez lotes experimentales (50 a 59), en los cuales se varió fundamentalmente el G.S.T. (grado de sustitución teórico).

Los resultados muestran, que no se puede hablar de una eficiencia en la eterificación, si no se especifica el G.S.T. utilizado.

Como podrá observarse, a menores grados de sustitución teóricos, la eficiencia de la eterificación es mayor que a grados de sustitución teóricos altos: es decir, que

hay una relación inversa entre las variables mencionadas.

Los resultados obtenidos corroboran que no conviene utilizar monocloraacetato de sodio como eterificante, debido a que las eficiencias obtenidas en la eterificación son bajas, con respecto a las del ácido monocloraacético.

La transparencia obtenida es aceptable comercialmente y no varió aparentemente para ambos casos; sin embargo, se observa una opalescencia en las soluciones preparadas con carboximetil celulosa de sodio, en la que se utilizó monocloraacetato de sodio como eterificante.

Por los resultados obtenidos en la segunda parte, ya prácticamente no queda duda de que moviendo cualquiera de las variables que intervienen en la preparación de los éteres carboxialquílicos de la celulosa, no se puede obtener un producto libre de tixotropía, sino sólo recurriendo a las recomendaciones de la literatura (25), es decir, preparar un álcali-celulosa en el cual pueda haber una eterificación uniforme, para lo cual, sí es lógico que se agregue un gran exceso de hidróxido de sodio (NaOH al), cuando se prepare el álcali-celulosa, y antes de eterificar se neutralice parte del exceso, para que la eterificación se lleve a cabo, ya que como se observó anteriormente (lotes experimentales 38 a 41), cuando hay grandes excesos de hidróxido de sodio en la eterificación, ésta no se lleva a cabo eficientemente.

Debido a que aún quedaba la duda de si se podría obtener un producto no tixotrópico, variando la relación de disolvente a celulosa seca, se hicieron cinco lotes experimentales (60 a 64), en los cuales $R = d/c$ se varió desde 17/1 a 14.5/1, no pudiendo bajar más la relación (se intentó usar 14/1), debido a que con esta última, se quemaron los motores que se usaron en la experimentación.

Los resultados muestran una gran variación en la viscosidad, tixotropía y transparencia, debido fundamentalmente a la agitación.

El G.S. y por lo tanto la eficiencia, puede decirse que a bajas relaciones de disolvente a celulosa seca, de-

pende de la agitación con la cual se cuente, ya que con ma la agitación, se obtiene baja eficiencia en la preparación de ésteres carboxialquílicos de la celulosa.

Los resultados muestran que con el simple hecho de disminuir la relación de disolvente a celulosa seca, no basta para obtener un producto no tixotrópico.

Para saber aproximadamente el valor del exceso de hidróxido de sodio necesario en la eterificación (NOH et), después de haber utilizado un gran exceso en la preparación del álcali-celulosa (NaOH al), se hicieron cuatro lotes experimentales (65 a 68), en los cuales se fue variando también el exceso de hidróxido de sodio utilizado para preparar el álcali-celulosa.

De los resultados obtenidos, se eligió el valor de 15% de exceso de hidróxido de sodio en la eterificación, debido a que con este valor se obtuvo una eficiencia de 79% a G.S.T. de 1.0, la transparencia mejoró notablemente (+200S) y la tixotropía es más baja.

Por último quedaba por obtener el valor mínimo necesario del exceso de hidróxido de sodio, con el cual debe de prepararse el álcali-celulosa para obtener un producto no tixotrópico, para lo cual se hicieron seis lotes experimentales (69 a 74), aumentando en cada lote el (NaOH al) y fijando (NaOH et) en 15%.

Los resultados obtenidos, indican que la eficiencia obtenida para grados de sustitución teóricos de 1.0, es de 80% a partir de un 275% de exceso de hidróxido de sodio usado para preparar el álcali-celulosa.

La viscosidad aparente de las soluciones de carboximetil celulosa de sodio, disminuye considerablemente cuando se obtienen productos no tixotrópicos.

El valor mínimo del exceso de hidróxido de sodio para preparar el álcali-celulosa, es aproximadamente de 285%, después del cual, la relación de la viscosidad aparente de soluciones acuosas de carboximetil celulosa de sodio entre la viscosidad aparente de soluciones del mismo producto, pero en soluciones acuosas de cloruro de sodio da valores

menores de 1.0, es decir, que el efecto que el cloruro de sodio hace en los productos tixotrópicos (bajar la viscosidad aparente), en los productos no tixotrópicos provoca el fenómeno contrario (sube la viscosidad aparente).

El valor de la transparencia en los productos no tixotrópicos obtenidos, fue de +200S, que es la máxima transparencia que puede conseguirse en el éter carboxialquílico de la celulosa estudiado.

Tabla 1'

Nl. Exp.	Efecto de	G.S.	P.B.S %	Trans.	pH	Color	Fibras	% de Soln.	µa			
									6	12	30	60
									R.P.M.	R.P.M.	R.P.M.	R.P.M.
			%Peso					%Peso	cps.	cps.	cps.	cps.
1	⊖NaOH	0.61	98.5	200	7	2.6	6	2	2800	2450	1940	1540
2	⊖NaOH	0.61	98.7	200	6	2.8	4	2	2100	2000	1540	1240
3	⊖a.m.c.a.	0.62	99.2	200	7	2.6	4	2	4800	3850	2520	1850
4	⊖a.m.c.a.	0.62	99.5	200	6	2.6	4	2	10200	6050	3260	1780
5	%XNaOH	0.63	99.6	200	6.5	2.6	5	2	6200	4500	2800	2020
6	%XNaOH	0.64	99.6	200	7.0	2.6	4	2	4600	3700	2400	1810
7	%XNaOH	0.64	99.6	+200	7.0	2.0	4	2	3000	2550	1840	1530
8	%XNaOH	0.64	99.6	+200	7.0	2.6	6	2	2200	2000	1580	1330
9	Tal.	0.59	99.3	200	6.0	2.6	6	2	3200	2900	2120	1640
10	Tal.	0.60	99.0	200	6.5	2.0	6	2	2800	2500	1900	1560
11	Tal.	0.55	99.0	200	6.5	2.0	6	2	4100	3100	2140	1650
12	Tal.	0.57	99.2	200	6.5	2.0	4	2	2900	2550	1860	1450
13	Ca.	0.40	99.7	80	7.0	2.4	7	2	1200	800	500	340
14	Ca.	0.68	99.7	+200	7.0	2.0	8	2	2500	2350	2140	1780
15	Ca.	0.62	99.3	+200S	7.0	2.0	4	2	2500	2450	2300	1840
16	Ca.	0.61	99.2	40	7.0	2.4	8	2	65	63	60	55
17	⊖e	0.56	99.2	200	6.0	2.6	4	2	4800	4000	2900	2200
18	⊖e	0.68	99.1	200	6.0	2.6	3	2	4000	3300	2320	1780
19	⊖e	0.71	99.2	200	6.0	2.0	4	2	3500	3250	2300	1750
20	⊖e	0.72	99.1	200	6.0	2.0	3	2	3100	3000	2280	1680
21	Te	0.70	99.1	+200	7.0	2.0	4	2	3300	2800	2260	1830
22	Te	0.72	99.1	+200	6.0	2.0	3	2	2400	2350	2040	1760
23	Te	0.73	99.3	+200	6.0	2.5	4	2	2800	2350	1820	1520
24	R= d/c	0.75	99.8	+200	6.0	2.8	4	2	600	575	515	472
25	R= d/c	0.73	99.8	+200	6.0	2.8	4	2	1060	940	910	820
26	R= d/c	0.72	99.6	+200	6.0	2.8	4	2	1300	1060	1100	960
27	R= d/c	0.72	99.6	+200	6.0	2.8	4	2	1700	1500	1420	1210
28	%a.m.c.a.	0.70	99.3	200	6.0	2.5	4	2	700	650	560	500
29	%a.m.c.a.	0.72	99.4	200	6.0	2.5	4	2	550	540	500	450
30	%a.m.c.a.	0.73	99.5	+200	6.0	2.0	3	2	560	530	500	440
31	%a.m.c.a.	0.74	99.6	+200	6.0	2.0	3	2	600	568	510	458

Tabla 1"

Nl. Exp.	Efecto de	Vel.	μ	μ 0.25%	μ 0.50%	μ 0.75%	Tixa= μ 0.25%	Tixa= μ 0.50%	Tixa= μ 0.75%
		usada.							
		R.P.M.	cps.	cps.	cps.	cps.			
1	Θ NaOH	30	1940	720	485	320	2.694	4.000	6.062
2	Θ NaOH	30	1540	700	420	280	2.200	3.666	5.500
3	Θ a.m.c.a.	30	2520	700	280	220	3.600	6.631	11.454
4	Θ a.m.c.a.	30	3260	740	415	260	4.405	7.855	12.538
5	%XNaOH	30	2800	420	145	68	6.666	19.310	41.176
6	%XNaOH	30	2400	740	370	180	3.243	6.486	13.333
7	%XNaOH	30	1840	720	480	335	2.555	5.853	5.492
8	%XNaOH	30	1580	920	610	420	1.717	2.530	3.762
9	Tal.	30	2120	800	430	260	2.650	4.950	8.150
10	Tal.	30	1900	740	480	270	2.567	3.950	7.050
11	Tal.	30	2140	680	385	300	3.147	5.558	7.150
12	Tal.	30	1860	780	445	320	2.385	4.179	5.812
13	Ca.	60	340	30	20	10	11.333	17.000	34.000
14	Ca.	60	1780	920	850	750	1.935	2.094	2.438
15	Ca.	60	1840	1180	1100	1000	1.559	1.673	1.840
16	Ca.	60	55	45	40	37	1.222	1.375	1.486
17	Θ e	60	2200	1120	890	760	1.964	2.472	2.895
18	Θ e	60	1780	1280	1060	750	1.391	1.679	2.373
19	Θ e	60	1750	1300	1050	850	1.346	1.666	2.059
20	Θ e	60	1680	1050	960	890	1.600	1.750	1.888
21	Te	60	1830	1020	680	480	1.794	2.691	3.812
22	Te	60	1760	1000	860	720	1.760	2.046	2.444
23	Te	60	1520	1020	910	690	1.490	1.670	2.203
24	R= d/c	60	472	390	325	292	1.210	1.452	1.616
25	R= d/c	60	820	660	585	500	1.242	1.402	1.640
26	R= d/c	60	960	760	690	580	1.263	1.391	1.655
27	R= d/c	60	1210	840	670	580	1.440	1.806	2.085
28	%a.m.c.a.	30	560	475	450	410	1.179	1.244	1.366
29	%a.m.c.a.	30	500	460	455	400	1.087	1.099	1.250
30	%a.m.c.a.	30	500	455	410	380	1.099	1.219	1.316
31	%a.m.c.a.	30	510	420	390	350	1.214	1.308	1.457

Tabla 2'

Nl. Exp.	Efecto. de	G.S.	P.B.S. %	Trans.	pH	Color	Fibras	% de Soln.	µa			
									6	12	30	60
									R.P.M.	R.P.M.	R.P.M.	R.P.M.
			%Peso.					%Peso	cps.	cps.	cps.	cps.
32	Θe	0.75	96.2	+200	6.0	1.0	6	1	1700	1450	1040	800
33	Θe	0.76	97.9	+200	6.0	1.0	3	1	7300	5800	3460	2000
34	Θe	0.74	98.5	+200	6.0	2.0	6	1	2000	1800	1240	1020
35	Θe	0.75	98.2	+200	6.0	2.0	2	1	9000	5750	3500	2250
36	Θe	0.71	99.0	200	6.0	2.0	4	1	2500	1950	1440	1090
37	Θe	0.72	98.3	200	6.0	1.0	2	1	7700	5600	3400	2200
38	%XNaOH	0.75	98.6	+200	6.0	2.0	3	1	9000	5500	3400	2200
39	%XNaOH	0.74	98.2	+200	6.0	2.0	3	1	5600	4000	2600	1900
40	%XNaOH	0.70	99.8	+200	6.0	1.0	4	1	3200	2700	2020	1560
41	%XNaOH	0.43	97.5	200	6.0	2.0	6	1	975	750	555	435
42	%XNaOH	0.70	98.6	+200	7.0	2.0	1	1	2000	1950	1540	1190
43	%XNaOH	0.43	96.5	180	7.0	2.0	6	1	105	80	61	50
44	NaOH50%	0.73	99.1	+200	7.0	1	1	1	8000	6250	4100	2810
45	NaOH50%	0.74	99.1	+200	7.0	1	1	1	9700	7750	4500	2900
46	NaOH65%	0.75	95.6	+200	6.0	1	2	1	7600	5000	3000	2000
47	NaOH65%	0.76	94.6	+200	6.0	1	2	1	8000	6100	3600	2780
48	NaOH75%	0.74	95.5	+200S	6.0	1	3	1	6000	4500	2640	1720
49	NaOH75%	0.75	95.1	+200	6.0	1	2	1	14000	9000	4800	2900
									€%	€%		
50	G.S.T.	0.66	99.3	+200	6.0	1.5	4		0.8250			
51	G.S.T.	0.67	99.5	+200	6.0	1.5	4			0.8375		
52	G.S.T.	0.70	99.3	+200	6.0	1.5	3		0.7777			
53	G.S.T.	0.73	99.4	200	7.0	1.5	3			0.8111		
54	G.S.T.	0.75	99.1	+200	7.0	1.0	2		0.6818			
55	G.S.T.	0.76	99.3	+200	6.0	2.0	2			0.6909		
56	G.S.T.	0.77	99.2	+200	6.0	1.0	2		0.6416			
57	G.S.T.	0.77	99.1	+200	6.0	1.0	2			0.6416		
58	G.S.T.	0.76	95.5	+200	6.0	1.0	1		0.5066			
59	G.S.T.	0.78	95.2	+200	6.0	1.0	1			0.5200		

Tabla 2"

Nl. Exp.	Efecto de	Vel. usada	μ a	μ a0.25%	μ a0.50%	μ a0.75%	Tixo.= μ a/ μ a0.25%	Tixo.= μ a/ μ a0.50%	Tixo.= μ a/ μ a0.75%
		R.P.M.	cps.	cps.	cps.	cps.			
32	Øe	30	1040	540	460	120	1.926	2.261	8.666
		60	800	440	370	120	1.818	2.162	6.666
33	Øe	30	3460	580	90	40	5.965	38.444	86.500
		60	2000	430	80	40	4.651	25.000	50.000
34	Øe	30	1240	880	620	240	1.409	2.000	5.166
		60	1020	680	470	210	1.500	2.170	4.857
35	Øe	30	3500	720	140	48	4.861	25.000	72.916
		60	2250	540	120	50	4.166	18.750	45.000
36	Øe	30	1440	620	520	140	2.322	2.769	10.286
		60	1090	460	410	140	2.369	2.658	7.786
37	Øe	30	3400	820	180	40	4.146	18.888	85.000
		60	2200	590	144	40	3.729	15.278	55.000
38	%XNaOH	30	3400	920	140	60	3.695	24.286	56.666
		60	2200	640	100	40	3.437	22.000	55.000
39	%XNaOH	30	2600	1100	300	100	2.364	8.667	26.000
		60	1900	600	300	50	3.167	6.333	38.000
40	%XNaOH	30	2020	1420	1060	680	1.422	1.905	2.970
		60	1560	1180	852	550	1.322	1.831	2.836
41	%XNaOH	30	555	55	20	15	10.091	27.750	37.000
		60	435	40	18	15	10.875	24.166	29.000
42	%XNaOH	30	1540	560	200	120	2.750	7.700	12.833
		60	1190	480	150	80	2.479	7.933	14.875
43	%XNaOH	30	61	9	8	5	6.778	7.625	12.200
		60	50	8	7	5	6.250	7.143	10.000
44	NaOH50%	30	4100	1800	880	420	2.278	4.659	9.762
		60	2810	1340	650	340	2.097	4.323	8.265
45	NaOH50%	30	4500	1520	416	100	2.960	10.817	45.000
		60	2900	1090	340	80	2.660	8.529	36.250
46	NaOH65%	30	3000	1400	540	180	2.143	5.555	16.666
		60	2000	1010	430	156	1.980	4.651	12.820
47	NaOH65%	30	3600	200	40	20	18.000	90.000	180.000
		60	2780	165	38	18	16.848	73.158	154.444
48	NaOH75%	30	2640	1140	560	180	2.316	4.714	14.666
		60	1720	880	472	172	1.954	3.644	10.000
49	NaOH75%	30	4800	424	80	40	11.321	60.000	120.000
		60	2900	360	70	32	8.055	41.428	90.625

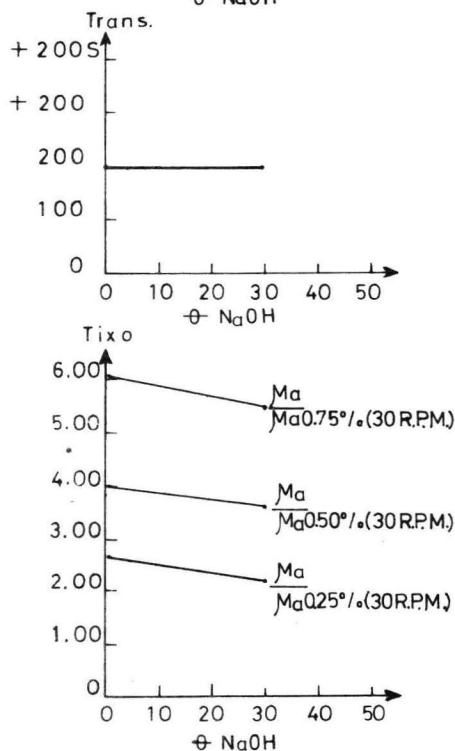
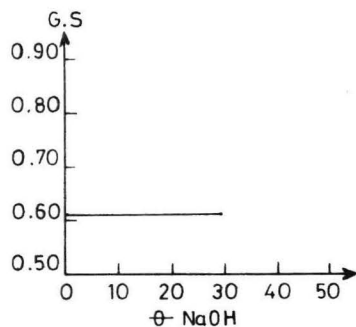
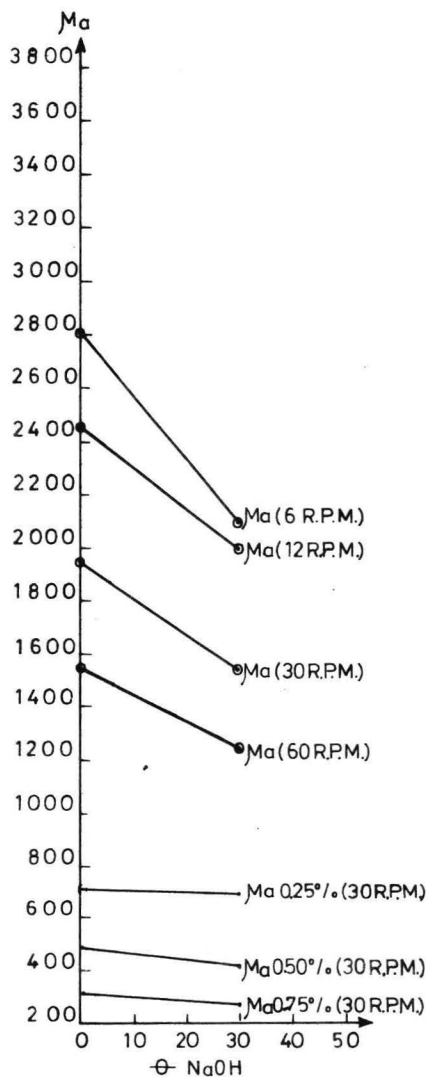
Tabla 3'

NI. Exp.	Efecto de	G.S.	P.B.S. %	Trans.	pH	Color	Fibras	% de Soln.	μ a			
									6	12	30	60
									R.P.M.	R.P.M.	R.P.M.	R.P.M.
			%Peso					%Peso	cps.	cps.	cps.	cps.
60	R= d/c	0.76	95.40	+200	7.0	2.0	3	1	10000	7000	4200	2750
61	R= d/c	0.75	95.50	+200	6.0	1.0	4	1	11000	8300	4640	2900
62	R= d/c	0.75	95.40	+200	6.0	1.0	4	1	10600	7750	4500	2860
63	R= d/c	0.74	95.40	200	6.0	2.0	4	1	9400	6800	4200	2700
64	R= d/c	0.63	95.00	200	6.0	1.0	6	1	5000	3500	2300	1550
65	%XNaOH	0.73	95.10	+200	6.0	1.0	3	1	16600	11000	5700	3360
66	%XNaOH	0.77	93.70	+200	7.0	2.0	2	1	7000	5250	3500	2500
67	%XNaOH	0.79	91.36	+200S	6.0	1.0	2	1	1480	1260	984	780
68	%XNaOH	0.78	93.70	+200	7.0	1.5	3	1	7500	3500	3300	2300
69	%XNaOH	0.80	93.10	+200S	6.0	1.0	2	1	1500	1300	980	770
70	%XNaOH	0.80	91.81	+200S	6.0	1.0	2	1	900	800	620	520
71	%XNaOH	0.80	92.50	+200S	6.0	1.0	1	1	400	380	350	318
72	%XNaOH	0.80	92.30	+200S	7.0	1.0	1	1	350	363	325	293
73	%XNaOH	0.80	93.00	+200S	7.0	1.0	1	1	480	463	386	330
74	%XNaOH	0.80	92.50	+200S	7.0	1.0	1	1	900	810	660	540

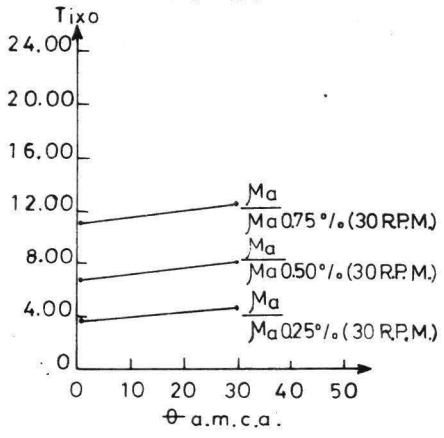
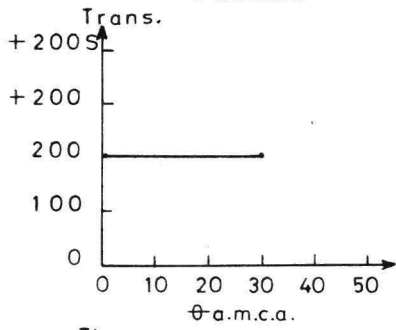
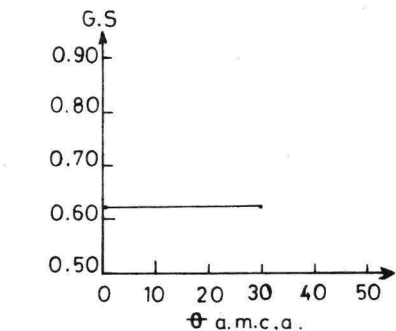
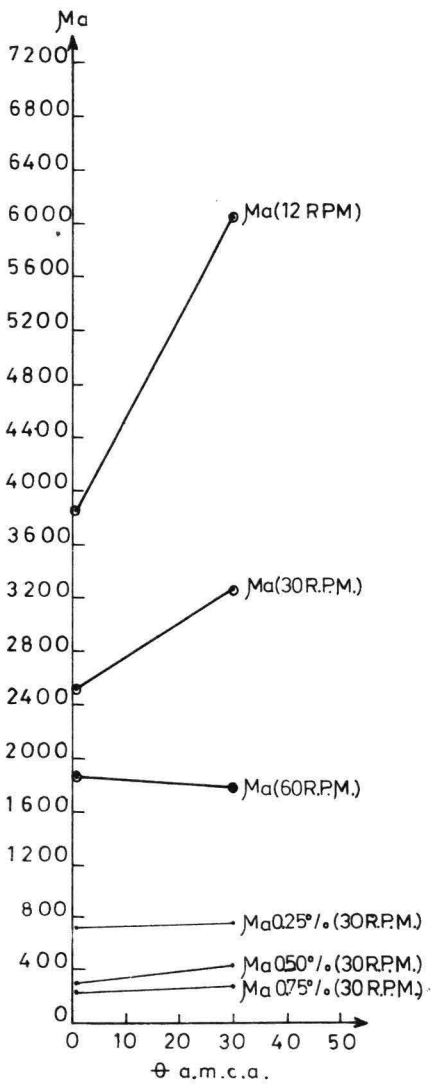
Tabla 3"

Nl. Exp.	Efecto de	Vel.	μ a	μ a0.25%	μ a0.50%	μ a0.75%	Tix.=	Tix.=	Tix.=
		usada					μ a/ μ a0.25%	μ a/ μ a0.50%	μ a/ μ a0.75%
		R.P.M.	cps.	cps.	cps.	cps.			
60	R= d/c	30	4200	90	16	16	46.666	262.500	262.500
		60	2750	75	13	13	36.666	119.565	211.538
61	R= d/c	30	4640	504	100	40	9.206	46.400	116.000
		60	2900	480	70	32	6.042	41.428	90.625
62	R= d/c	30	4500	560	100	40	8.036	45.000	112.500
		60	2860	430	80	38	6.651	35.750	75.263
63	R= d/c	30	4200	270	85	30	15.555	49.412	140.000
		60	2700	228	80	28	11.842	33.750	96.428
64	R= d/c	30	2300	720	80	40	3.194	28.750	57.500
		60	1550	550	80	40	2.818	19.375	38.750
65	%XNaOH et.	30	5700	60	45	26	95.000	126.666	219.231
		60	3360	50	43	22	67.200	78.139	152.727
66	%XNaOH et.	30	3500	2700	1640	280	1.296	2.134	12.500
		60	2500	1900	1210	230	1.316	2.066	10.869
67	%XNaOH et.	30	984	1080	620	280	0.911	1.587	3.514
		60	780	800	500	230	0.975	1.560	3.391
68	%XNaOH et.	30	3300	2660	2060	1480	1.241	1.602	2.223
		60	2300	1940	1530	1100	1.185	1.503	2.091
69	%XNaOH al.	30	980	1020	920	540	0.961	1.065	1.815
		60	770	800	680	430	0.962	1.132	1.791
70	%XNaOH al.	30	620	565	605	600	1.097	1.025	1.033
		60	520	478	490	500	1.088	1.061	1.040
71	%XNaOH al.	30	400	415	330	385	0.964	1.212	1.039
		60	318	355	290	330	0.896	1.096	0.964
72	%XNaOH al.	30	325	440	390	375	0.739	0.833	0.866
		60	293	378	338	325	0.775	0.867	0.901
73	%XNaOH al.	30	386	390	350	680	0.989	1.102	0.568
		60	330	330	340	500	1.000	0.970	0.660
74	%XNaOH al.	30	660	688	670	680	0.959	0.985	0.970
		60	540	550	540	550	0.982	1.000	0.982

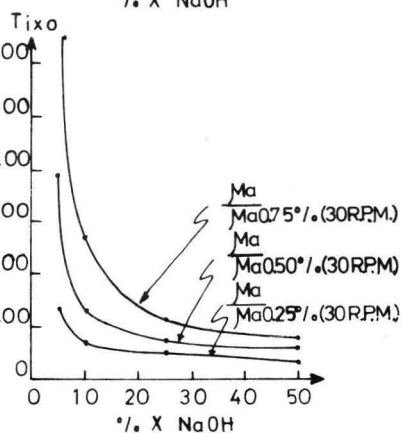
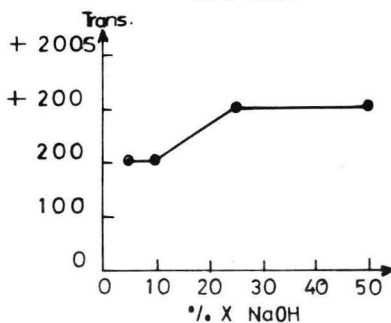
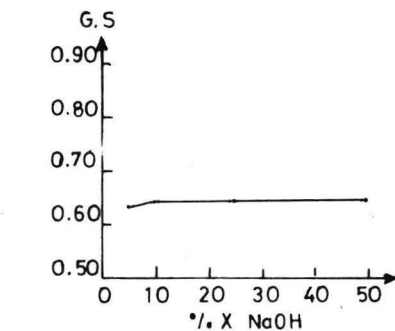
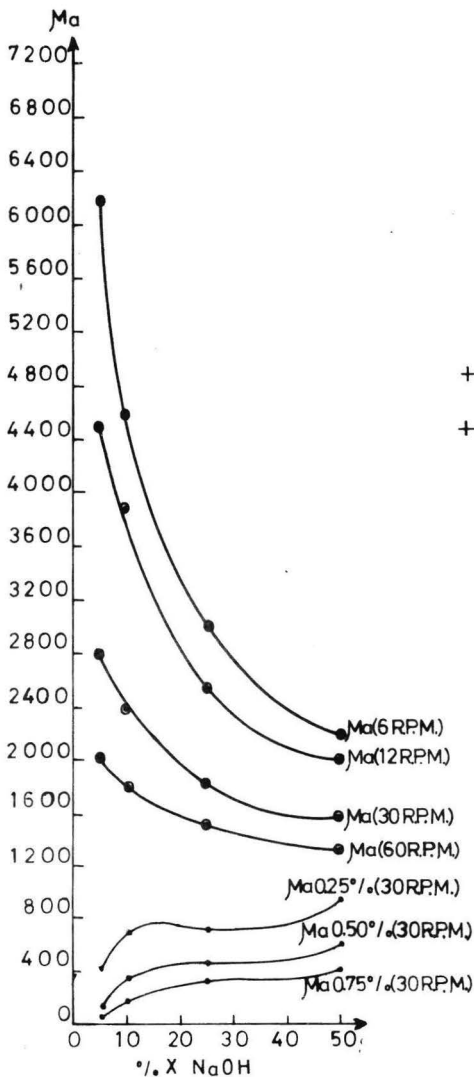




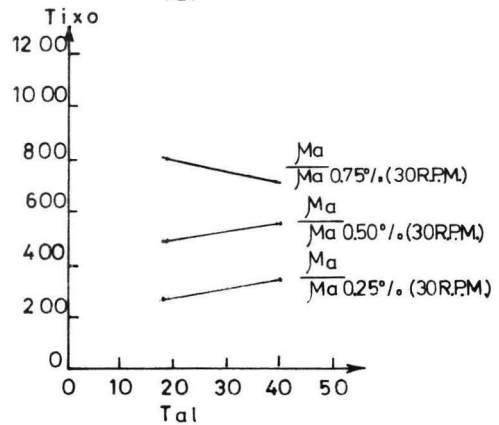
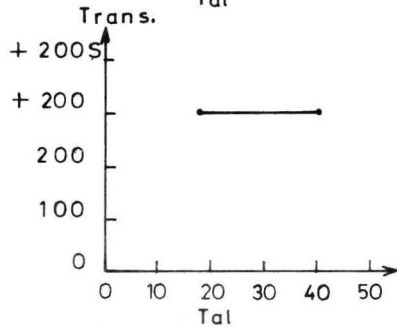
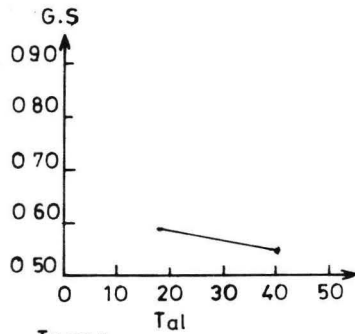
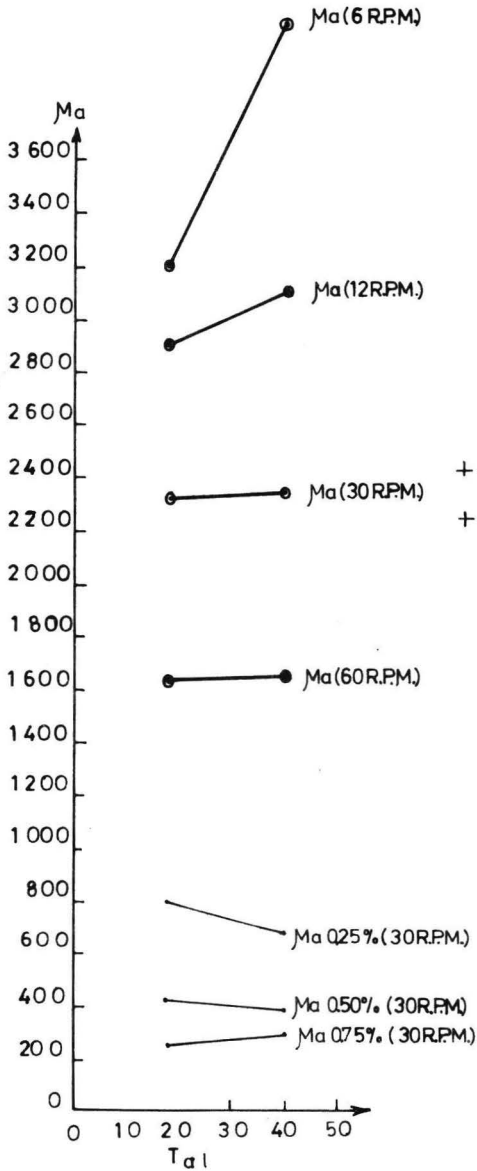
Ni. Exp	Efecto de	GST	% X NaOH	% amca	R d/c	Ca.	ϑ NaOH	T al.	ϑ al.	ϑ amca	ϑ mcas	T e	ϑ e	cel.
1-2	ϑ N OH	1	15	100	25 1	7 5	*	25	30	0.5		55	5	1



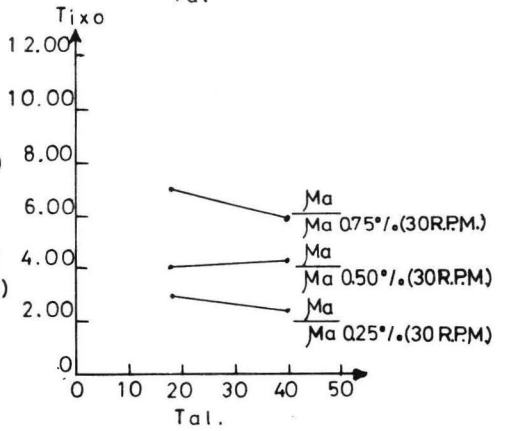
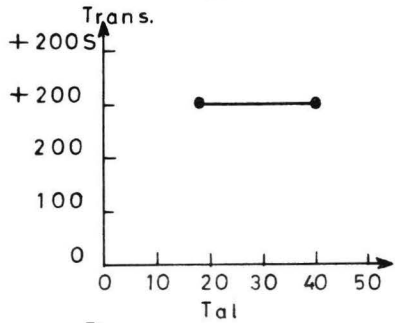
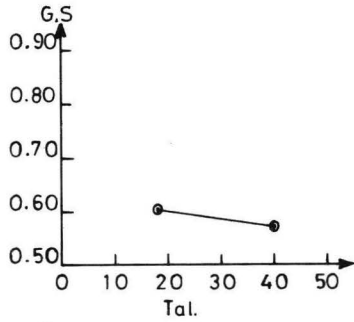
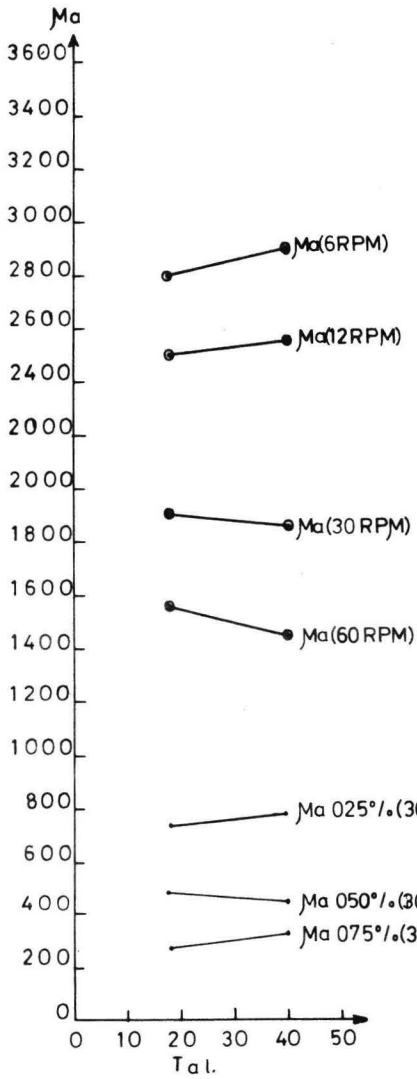
Nl. Exp.	Efecto de	G.S.T.	% X NaOH	% amca	R d/c	Ca.	θ NaOH	T al.	θ al.	θ amca	θ mcas	T e	θ e	cel.
3-4	θ a.m.c.a.	1	15	100	25/1	75	30	25	60	+		55	5	1



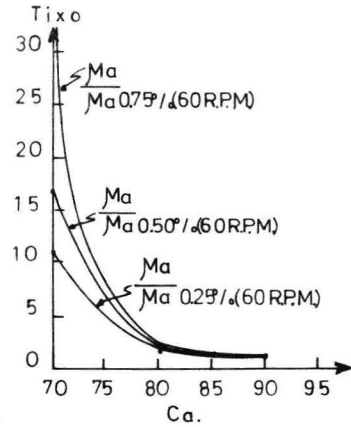
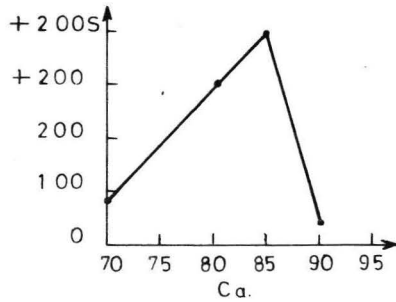
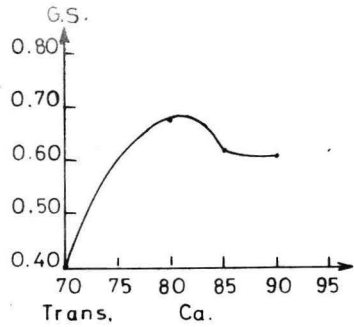
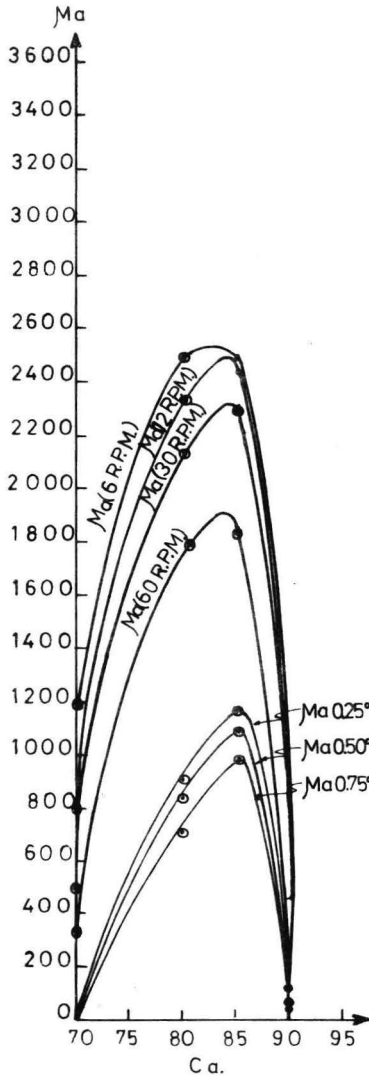
Nl. Exp.	Efecto de	G.S.T.	$\% \times NaOH$	$\% amca$	R d/c	Ca.	$\theta NaOH$	T al	θal	$\theta amca$	$\theta mcas$	T e	θe	cel.
5 - 8	$\% \times NaOH$	1	*	100	25/1	75	10	25	60	0.5		55	5	1



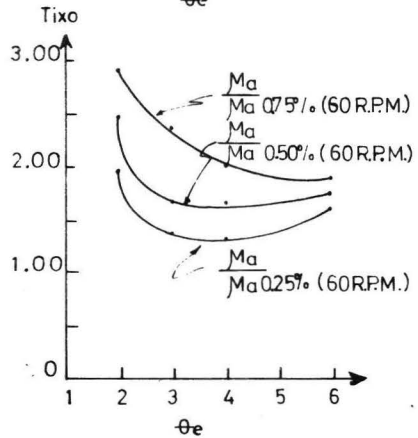
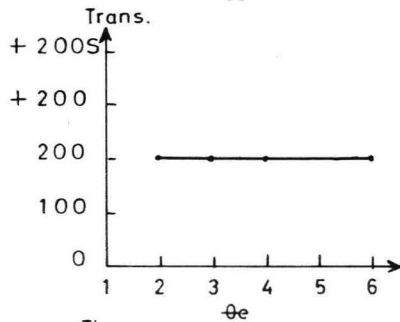
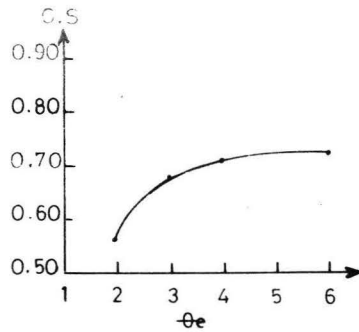
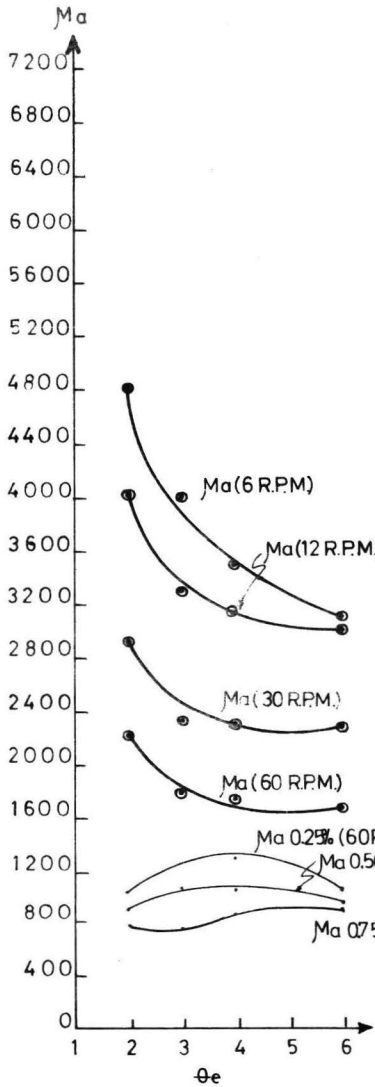
Nl. Exp.	Efecto de	G.S.T.	% X NaOH	% amca	R d/c	Ca.	ϕ NaOH	T al	ϕ al	ϕ am	ϕ cam	T e	ϕ e	cel.
9 11	Tal	1	15	100	25/1	75	15	*	60	0.5		55	5	1



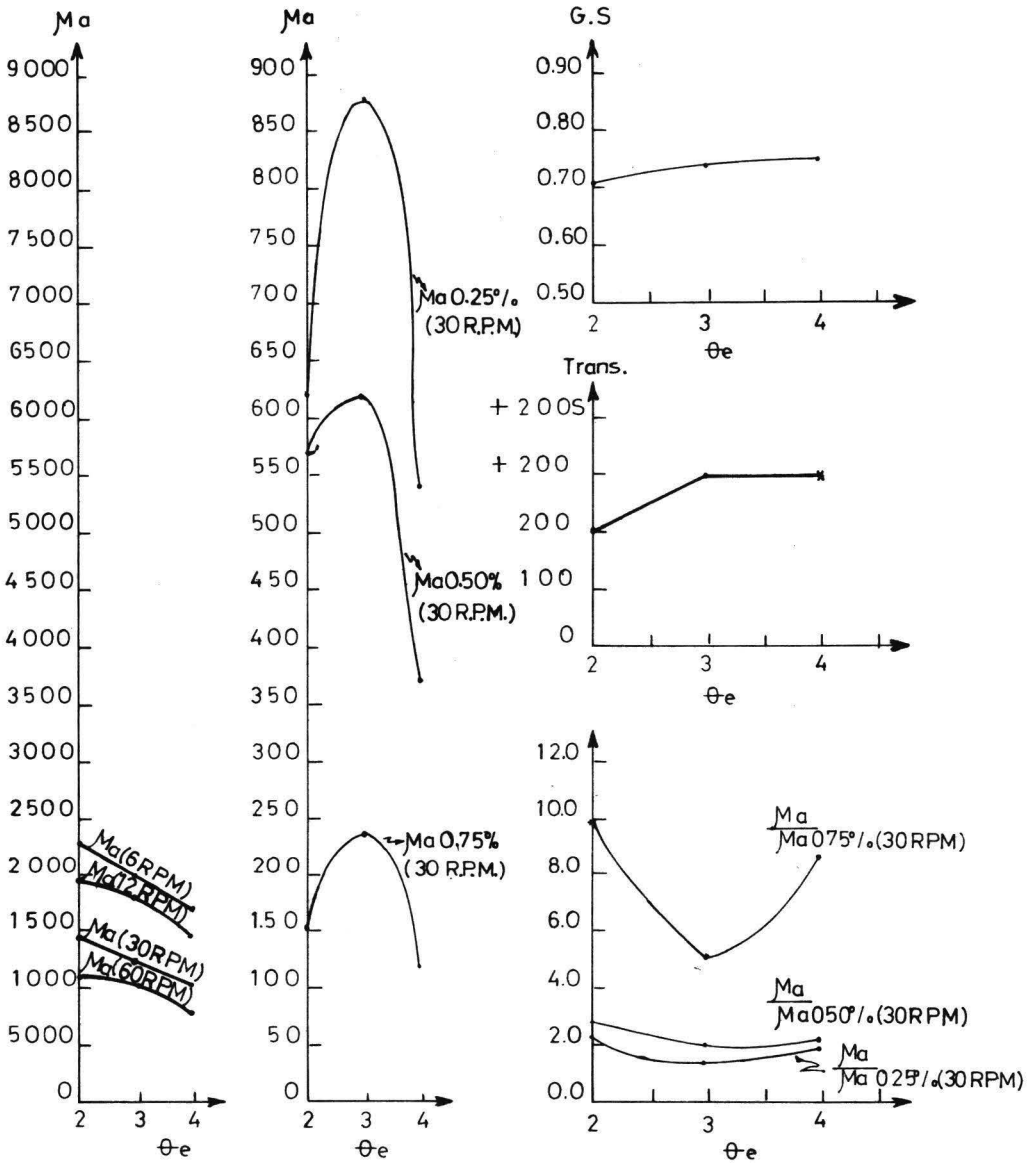
Nl. Exp.	Efecto de	G.S.T.	% X NaOH	% amca/cel	R	Ca.	θ NaOH	T al	θ al	θ amca	θ mcas	T e	θ e	cel.
10 - 12	Tal.	1	25	100	25/1	75	15	*	60	0.5		55	5	1



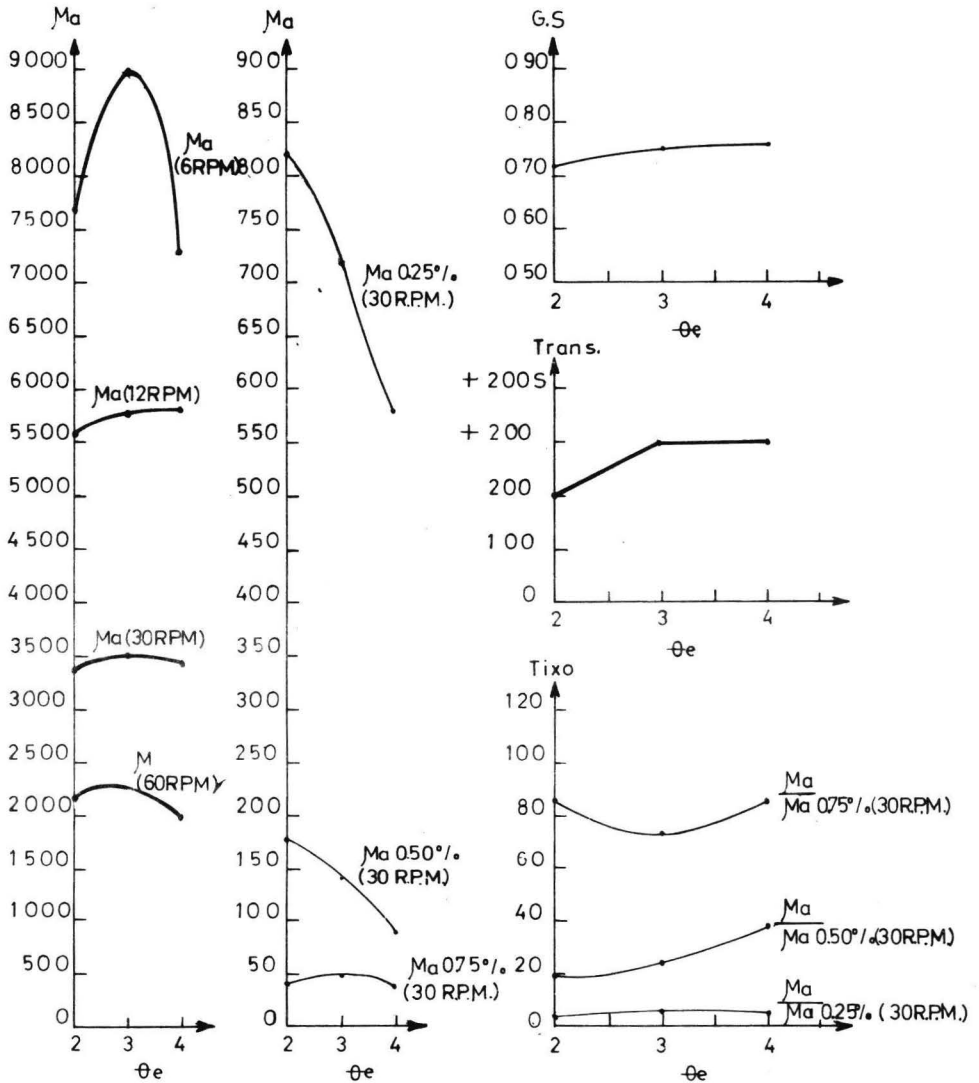
Nl. Exp.	Efecto de	G.S.T.	% X NaOH	% amca	R d/c	Ca.	θ NaOH	T al.	θ al.	θ amca	θ amcas	T e	θ e	cel.
13 - 16	Ca.	1	25	100	25/1	*	15	18	60	0.5		55	5	1



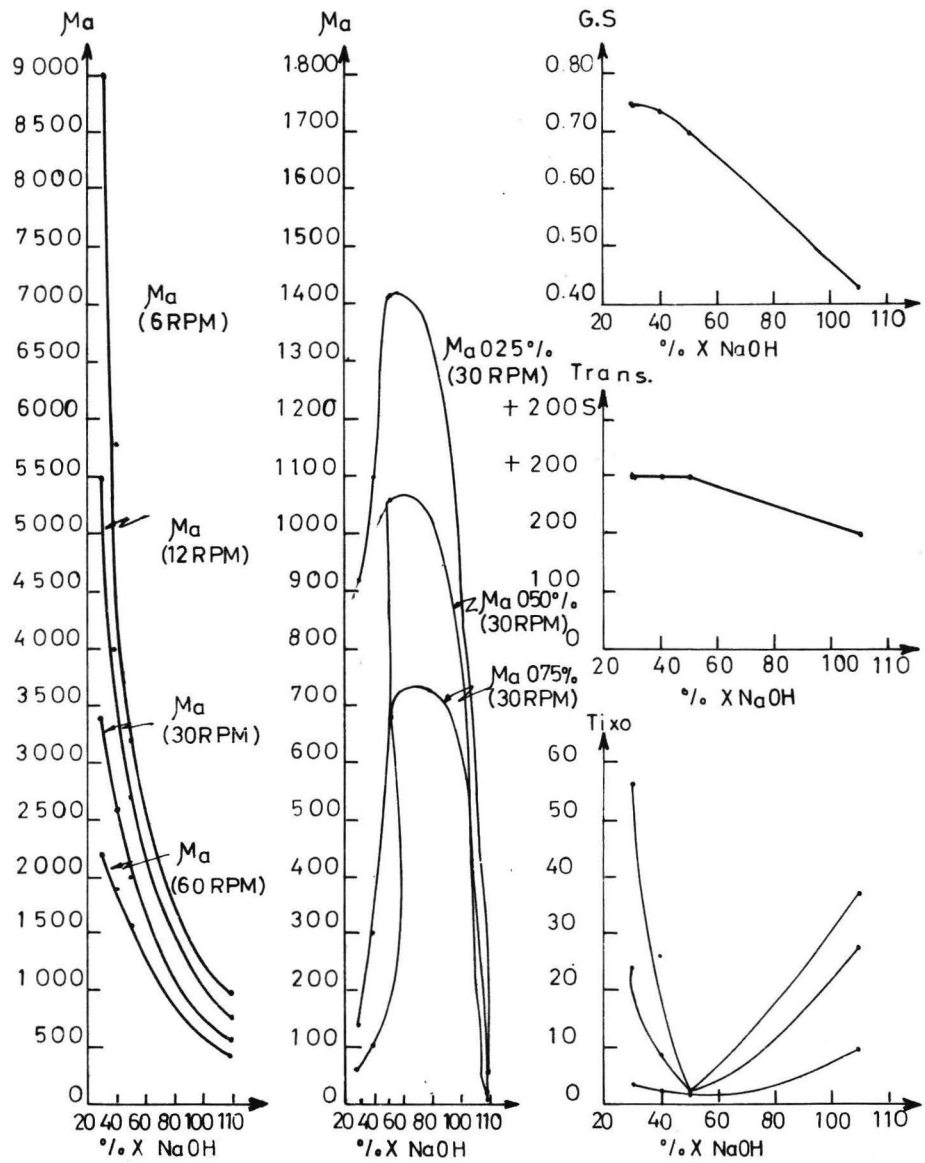
Nl. Exp.	Efecto de	G.S.T.	% X NaOH	% amca	R d/c	Ca.	θ NaOH	T al.	θ al.	θ amca	θ mcas	T e	θ e	cel.
17 - 20	θ_e	1	25	100	25/1	80	15	18	60	0.5		55	*	1



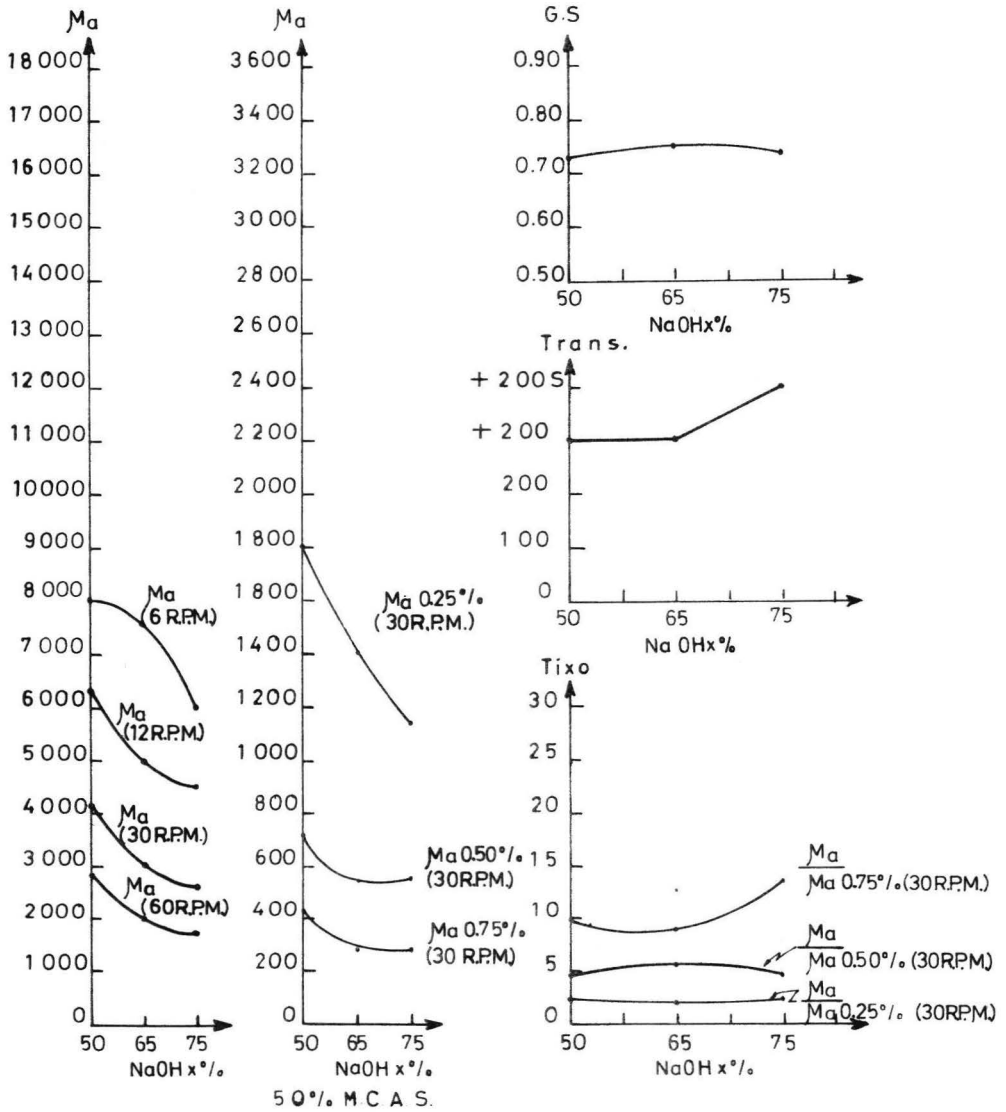
Nl. Exp.	Efecto de	G.S.T.	% X NaOH	% amca	R d/c	Ca.	θ NaOH	T al.	θ al.	θ amca	θ mcas.	T e	θ e	cel.
32-34 36	θ_e	1	35	0	175/1	8200	30	18	120	-	0.5	70	*	$\frac{2}{3}$



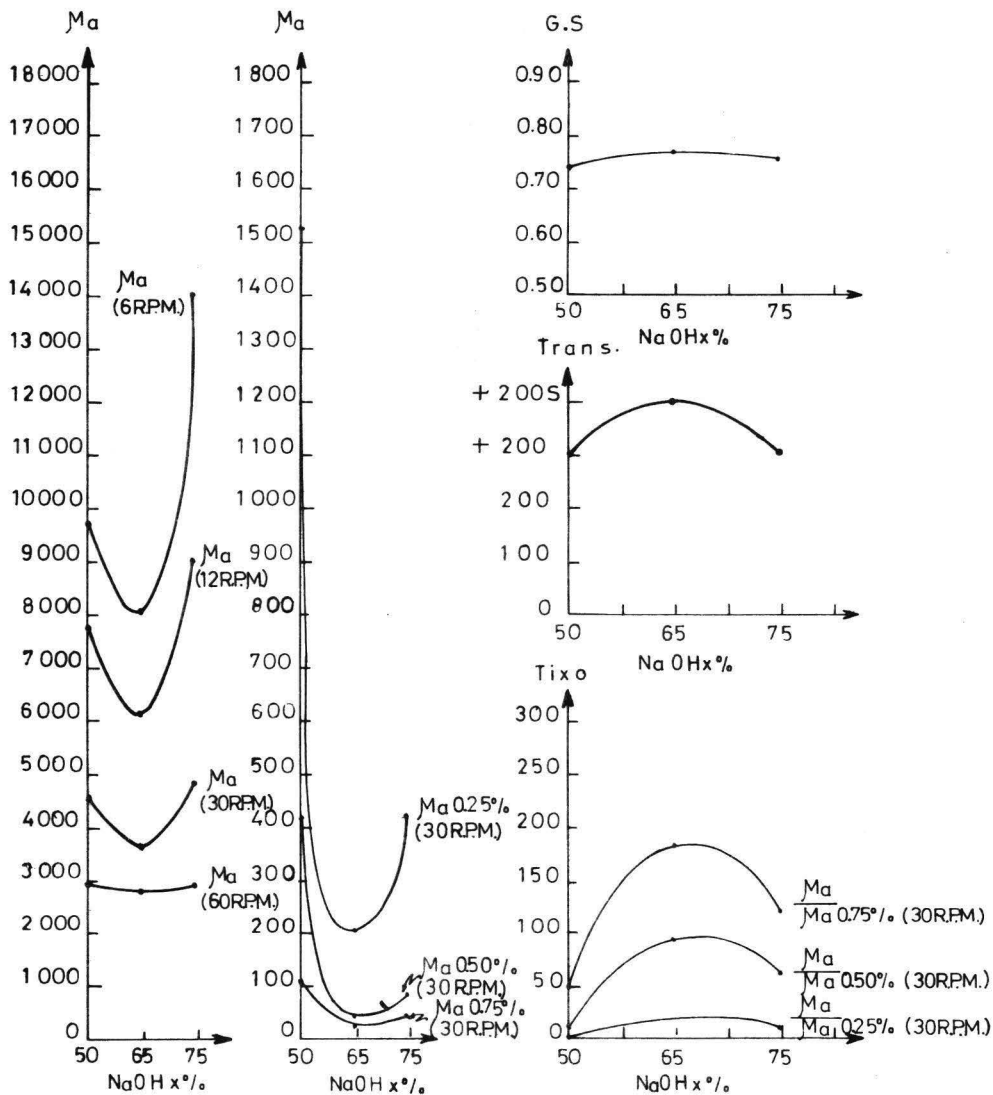
Nl. Exp.	Efecto de	G.S.T.	% X NaOH	% amca	R d/c	Ca.	θ NaOH	T al	θ al	θ amca	θ mcas	T e	θ e	cel.	
33-35 37	θ_e	1	35	100	175	1	82	00	30	18	120	0.5	-	70	* $\frac{2}{3}$



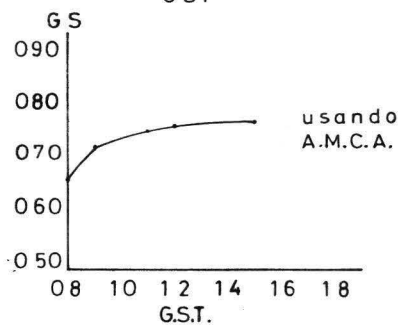
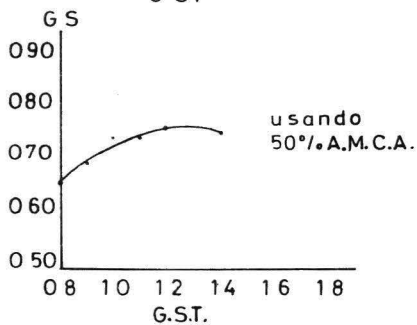
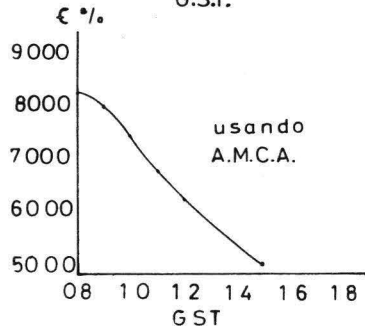
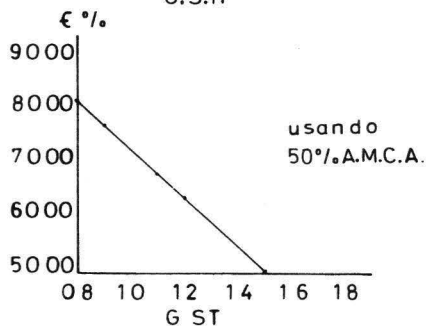
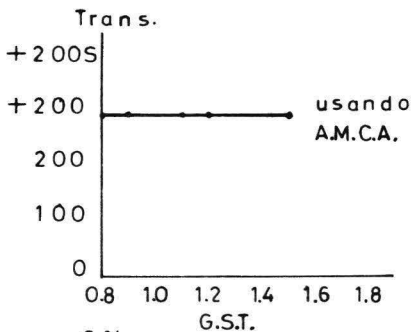
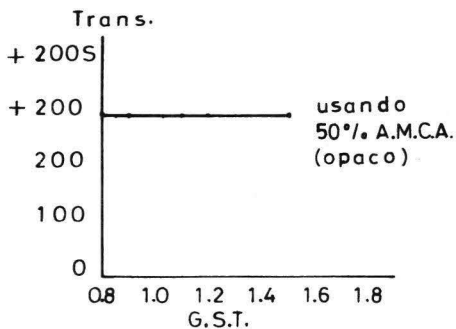
NI. Exp.	Efecto de	G.S.T.	$\% \times NaOH$	$\% \times$	R d/c	Ca.	θ NaOH	T al	θ al	θ amca	θ mcas	T e	θ e	cel.
38 41	$\% \times NaOH$	1	*	100	18/1	80	30	18	120	0.5	-	70	3	$\frac{2}{3}$



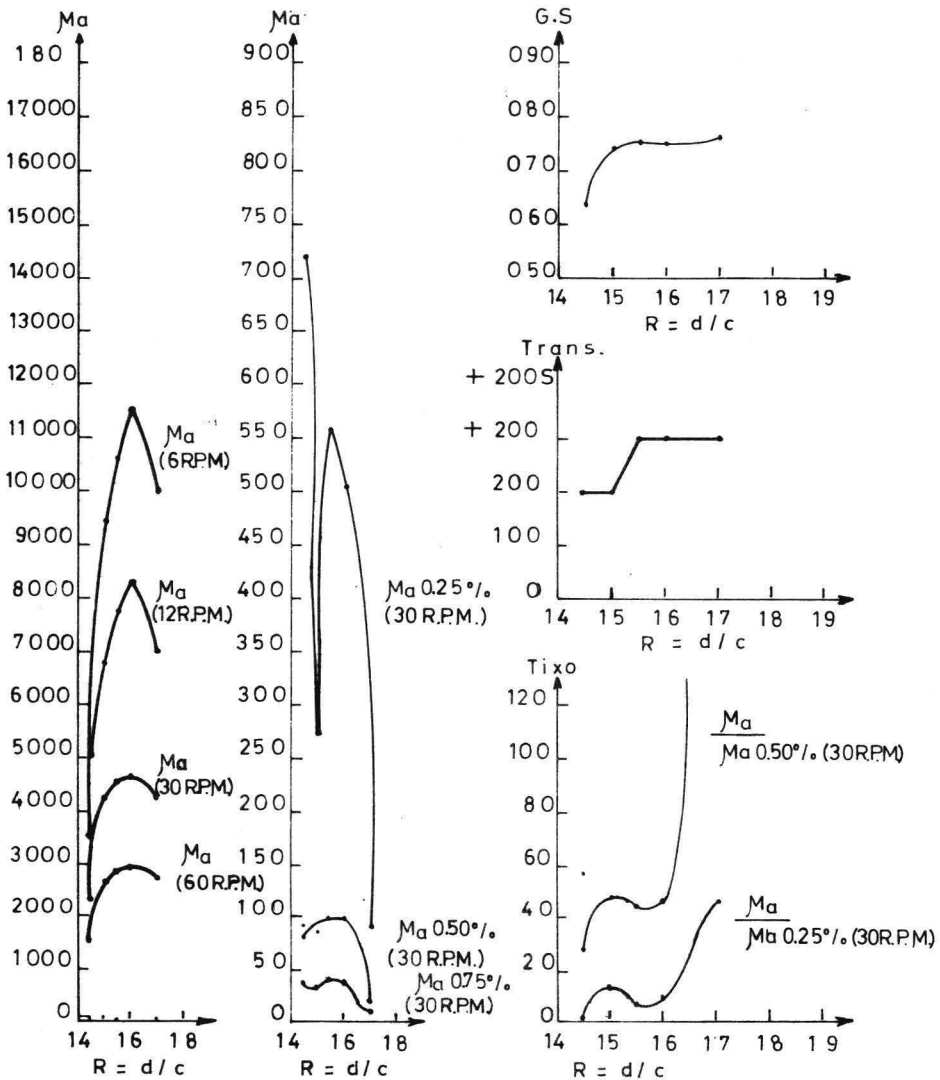
Nl. Exp.	Efecto de	G.S.T.	% x NaOH	% amca	R d/c	Ca.	θ NaOH	T al	θ al	θ amca	θ mcas	T e	θ e	cel.
44	NaOH x %	1	35	50	17/1	83	30	16	120	0.5	0.5	70	4	2
46														3
48														3



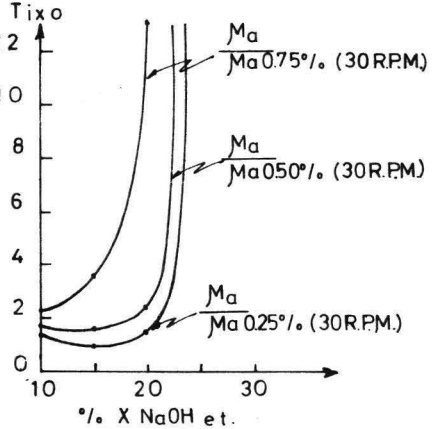
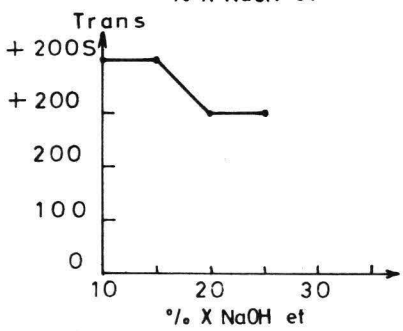
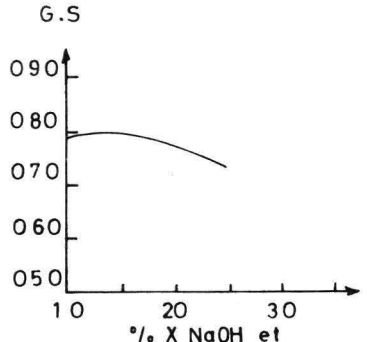
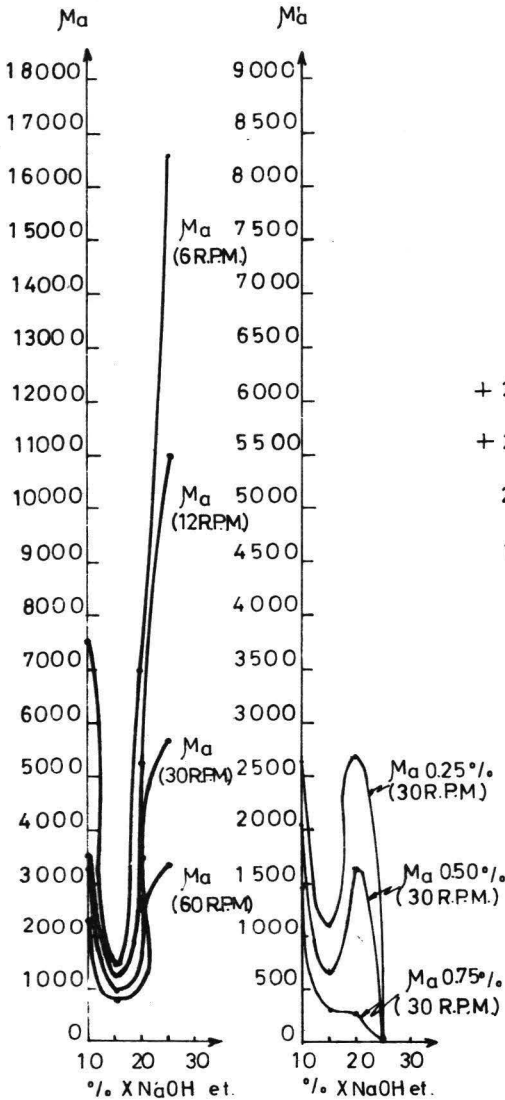
Nl. Exp.	Efecto de	G.S.T.	%X NaOH	% amca	R d/c	Ca	Θ NaOH	T al	Θ al	Θ amca	Θ mca	T e	Θ e	cel.
45 47-49	NaOH x%	1	35	100	17/1	83	30	18	120	30	-	70	4	$\frac{2}{3}$



Nc. Exp.	Efecto de	G.S.T.	% X NaOH	% amca	R d/c	Ca.	ϕ NaOH	T al	ϕ al	ϕ amca	ϕ mca	T e	ϕ e	Cel.
50	G.S.T.	*	35	100	17.1	82.0	30	18	120	30	05	70	4	$\frac{2}{3}$
59				50										$\frac{2}{3}$



Nl. Exp.	Efecto de	G.S.T.	% X NaOH al	% X NaOH et	% amca	R d/c	Ca.	\varnothing NaOH	T al	\varnothing al	\varnothing amca	\varnothing mcas	T e	\varnothing e	cel.
64	$R = d/c$	1		50	100	*	82	30	18	120	30		70	4	$\frac{2}{3}$



Nl. Eex.	Efecto de	G.S.T.	% X NaOH al	% X NaOH et	% amca	R d/c	Ca.	ϕ NaOH	T al.	ϕ al.	ϕ amca	ϕ mcas	T e	ϕ e	cel.
65-68	% X NaOH et.	1	100 250	*	100	175/1	82	30	18	120	30		70	4	$\frac{2}{3}$

C O N C L U S I O N E S

Según los resultados obtenidos tanto en el análisis, como en la preparación de éteres carboxialquílicos de la celulosa, se puede concluir que:

a). Se encontraron las condiciones para obtener la precipitación cuantitativa del éter carboxialquílico de la celulosa, y en consecuencia el procedimiento para conocer en una muestra cualquiera del mercado el contenido de carboximetil celulosa.

b). El análisis para la determinación del grado de sustitución a través del contenido de cobre, puede efectuarse por un método colorimétrico empleando una solución acuosa del complejo cúprico-amoniacal.

c). El tiempo total del análisis se redujo notablemente, volviéndolo muy útil en un laboratorio de control.

d). El método propuesto puede ser empleado en un trabajo de investigación por su exactitud y precisión.

e). El método es económico y accesible porque emplea sales inorgánicas como sulfato de cobre e hidróxido de sodio, disolventes como metanol y agua, y utiliza equipo de laboratorio de uso común.

f). El conocimiento de los efectos que producen las diferentes variables que intervienen en la preparación de los éteres carboxialquílicos de la celulosa es indispensable, primero para controlar las características que determinan el uso de éstos, y segundo para calcular el costo por tonelada de un producto determinado y poderlo comparar con otros procesos, los cuales habría que estudiar de manera semejante a la expuesta.

g). En la preparación del éter carboxialquílico de la celulosa estudiado (carboximetil celulosa de sodio), no es recomendable usar monocloroacetato de sodio como eterificante, debido a que la cantidad de hidróxido de sodio ne cesario para preparar el álcali-celulosa, es siempre menor a la que se usaría cuando se emplea ácido monocloroacético, lo cual trae como consecuencia que el álcali-celulosa preparado sea de inferior calidad que se traduce en una ba ja eficiencia en el proceso, lo cual no es conveniente des de el punto de vista económico.

h). La eficiencia obtenida en la preparación del éter carboxialquílico estudiado, es de 76% máximo para un grado de sustitución teórico de 1.0 tratándose de productos tixotrópicos, y de 80% máximo tratándose de productos no tixotrópicos.

i). Una de las ventajas que podría tener el uso de alcohol isopropílico-agua como medio de reacción, es la ob tención de productos uniformemente sustituidos (no tixotrópicos).

j). El método utilizado para medir la tixotropía (relación de la viscosidad aparente de las soluciones de carboximetil celulosa de sodio en agua a la viscosidad apa rente de las soluciones del mismo producto, en soluciones acuosas de cloruro de sodio al 0.25, 0.50 y 0.75% en peso) a pesar de ser un método empírico, dio una idea muy clara de la variación de la tixotropía al variar las condiciones de reacción, diferenciando fácilmente un producto tixotrópico de uno no tixotrópico.

k). Los datos obtenidos se pueden aplicar sólo para compararlos con los resultados de otros procesos, los cuales deberan de ser estudiados lo más a fondo posible.

B I B L I O G R A F I A

- (1). Hallabaugh C. B. Burt L. H. y Walsh A. P.
Ind. Eng. Chem. 37 943 (1945).
- (2). Brown C. J. and Houghton A. A.
J. Soc. Chem. Ind. 60 254T (1956).
- (3). Schmidt E. Meinel K.
Cellulosechem 13 129 (1953).
- (4). Sakurada I S.
J. Soc. Chem. Ind. 31 19 (1938).
- (5). Eyster R. Klug E. Deyphus F.
Anal. Chem. 19 24 (1947).
- (6). Chowdhury S.
Biochem 148 76-88 (1924).
- (7). Feigl F.
Qualitative Analysis by Spot test.
Nordeman Co. New York (1965).
- (8). Calkins V.
Ind. Eng. Chem. Anal. 15 762 (1943).
- (9). Easterwood M.
Bulletin Buckeye Cellulose Corp.
Memphis, Tenn. (1956).
- (10). Eyster R. y Conner A.
Anal. Chem. 22 No. 9 1129 (1950).
- (11). MOKHOPADHYAY MITRA y PALIT.
Anal. Chem. January (1973).

- (12). Furman H.
Standard Methods of Chemical Analysis
I 395-424
D. VAN NOSTRAND New York (1962).
- (13). GORDIEYETT V.
Anal. Chem. 22 No. 9 1166 (1950).
- (14). KHUNDKAR A. BHATTACHARJEE
Depto. of Chem.
UNIVERSITY PAKISTAN.
Anal. Chem. April (1964).
- (15). Moeller T.
Quimica Inorgánica
Editorial Reverte
247 (1960).
- (16). Lewis H. Richardson C.
Journal Paper Trade
48 109 October 5 (1939).
- (17). Jentgen H.
KUNSTSEIDE 18 408 (1936).
- (18). OTT E. and Spurlin M.
Cellulose and Cellulose DERIVATIVES
Vol. 5 Part II Pag. 939
Interscience Publishers (1963).
New York.
- (19). Waldeck W. F.
U. S. Patent 2510355
(June 6 1950).
Chem. Abst. 44 7328 (1950).

- (20, 21 y 22). Klug E. and Tinsley J.
U. S. Patent 2517577
August 8 (1950).
Chem. Abst. 44 7338 (1950).
- (23). Paddison O. and Sommers R.
U. S. Patent 2976 279
Chem. Abst. March 21 (1961).
- (24). Malm C. and Tanghe B.
J. Am. Chem. Soc.
75 80 (1953).
- (25). Butts E. and Elliot J.
Rheology of Sodium
Carboxymethylcellulose Solutions
Ind. and Eng. Chem.
Vol. 49 No. 1 94-98 (1957).
- (26). Blaga, Aurel and McArthur
U. S. Patent 3498 971
Chem. Abst. March (1970).

Esta edición se imprimió en los talleres de
TESIS GUADARRAMA IMPRESORES, S. A.
Av. Cuauhtémoc 1201, Col. Vértiz Narvarte,
México 13, D. P., Tel. 559-22-77 con tres líneas