



UNIVERSIDAD DE MONTERREY

ESTUDIOS INCORPORADOS A LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

[REDACTED]

[REDACTED]

**ESTUDIO COMPARATIVO DE LOS DIVERSOS MÉTODOS PARA LA
DETERMINACION DE HUMEDAD EN ÉPSILÓN-CAPROLACTAMA Y
LOS POLÍMEROS NYLON 6 Y POLIÉSTER**

INFORME
QUE PRESENTA
BLANCA OLGA SALINAS GARZA
EN OPCIÓN AL TÍTULO DE
QUÍMICO

000000

000000

A mis Padres con todo el
respeto y cariño que se
merecen.

SR. JESUS SALINAS Q.

SRA. OLGA G. DE SALINAS

A MIS ABUELITAS, HERMANOS,
TIOS Y DEMAS FAMILIARES.

Con todo cariño a mi novio:

ING. ALFONSO H. HINOJOSA G.

AL ING. ROBERTO F. REZA

Por su valiosa cooperación
en la realización de este
trabajo.

A LOS DIRECTIVOS DE LA
INDUSTRIA NYLON DE MEXICO, S.A.

Por haberme permitido
realizar este trabajo.

Al Colegio y Universidad Labastida

A mis maestros y compañeras

Este estudio se llevó a cabo en la
Industria Nylon de México, S.A.
Carretera a Saltillo, Garza García, N.L.

I N D I C E

<u>CAPITULO</u>		<u>PAGINA</u>
1	INTRODUCCION	1
2	DESARROLLO DE LOS METODOS	4
	2.1 Método por evaporación del agua.	5
	2.1.1 A presión atmosférica	5
	2.1.2 A presión reducida	6
	2.2 Método por diferencia en el punto de solidificación	7
	2.3 Método de Karl Fisker	11
	2.3.1 Para líquidos utilizando el método potenciométrico.	13
	2.3.2 Para sólidos solubles en metanol utilizando el método potenciométrico.	16
	2.3.3 Para sólidos insolubles en metanol.	16
	2.3.3.1 Por extracción directa y comparación visual.	16
	2.3.3.2 Por arrastre de nitrógeno y titulación potenciométrica.	18
	2.4 Método de absorción gravimétrica	23
	2.5 Método del nitruro magnésico.	25
3	TEORIA UTILIZADA EN EL ESTUDIO ESTADISTICO.	30

<u>CAPITULO</u>		<u>PAGINA</u>
4	DATOS EXPERIMENTALES	35
5	CONCLUSIONES	46
6	BIBLIOGRAFIA	49

CAPITULO 1

INTRODUCCION

En el proceso de fabricación de las fibras sintéti--cas es muy importante conocer el contenido de agua en --los diferentes pasos del proceso, tanto en la fabrica---ción del compuesto sintético como en el hilado.

En el caso particular de la fabricación de Nylon 6, el agua se utiliza como catalizador que rompe la cadena de epsilon-Caprolactama y permite la polimerización de esta substancia. La cantidad de agua que se necesita pa--ra llevar a cabo esta acción es relativamente pequeña --(0.2 a 0.5%), la epsilon-Caprolactama debe de tener un -contenido de humedad bajo y uniforme (menor de 0.1%) y -los recortes de Nylon 6 para poderse hilar deben tener -un contenido de agua también bajo (menor de 0.06%).

En el caso del Poliéster sucede lo mismo, ya que tan--to la materia prima como productos deben de tener un con--tenido bajo de agua.

Para poder determinar contenidos tan bajos de agua -es necesario contar con métodos adecuados que nos den la exactitud requerida.

En la industria en la que se llevó a cabo este traba--jo se estaba haciendo la determinación de humedad de re--cortes de Nylon 6 y Poliéster, por un método que no se -consideraba apropiado ni exacto, por tal razón se llevó a cabo este estudio con objeto de encontrar un método --que reuniera las siguientes características: rápido, ---exacto y confiable.

Para ampliar este informe se llevó a cabo también el estudio de otros métodos para la determinación de contenido de humedad, aplicable a las diferentes materias primas, productos intermedios y finales de la manufactura de filamentos de Nylon 6 y Poliester.

CAPITULO 2

DESARROLLO DE LOS METODOS

2.1 METODO POR EVAPORACION DEL AGUA

Fundamento:

El agua en muestras sólidas puede ser determinada directamente por pérdida de peso, al calentar a 105 ó 110 grados centígrados ó a bajas temperaturas en una estufa de vacío. Este método no distingue entre el agua ó algún otra sustancia volátil presente.

Bajo este tratamiento muchas sales hidratadas pueden perder parte del agua que las constituyen. Y por otra parte, algunas sustancias finamente divididas pueden retener parte de la humedad absorbida a estas temperaturas.

El requisito para el secado térmico es que la presión de vapor de la humedad de la muestra, sea más grande que la presión parcial de vapor de agua en la atmósfera de la cámara de secado. La diferencia de presiones puede ser aumentada ya sea ascendiendo la temperatura ó por eliminación de humedad en la atmósfera ó por ambos. El calentamiento a altas temperaturas es más conveniente si no hay peligro de descomposición. La presión parcial de agua en el aire puede ser disminuída por un descenso en la presión total (evacuación), por medio de trampas heladas con el propósito de condensar el vapor ó mediante agentes deshidratantes.

2.1.1 A Presión Atmosférica.

Equipo:

Estufa de calentamiento con control de temperatura.

Técnica:

Se pesan de 2 a 4 g. de muestra (filamento de Nylon 6 ó Poliester) en un pesafiltro y se deja en la estufa durante 2 horas (1), a una temperatura de 105°C. Después de ese tiempo se lleva a un desecador y ya frío se pesa.

Cálculos:

$$H = \frac{A - B}{A} \cdot 100$$

H = % de humedad

A = peso de la muestra

B = peso de la muestra después de secar.

(1).- Este tiempo se obtuvo experimentalmente haciendo pruebas con diferentes tiempos de secado (2, 3, 5 horas), obteniéndose iguales resultados para los diferentes tiempos, eligiéndose el tiempo mínimo.

2.1.2 A Presión Reducida.

Equipo:

Estufa de vacío con control de temperatura y presión.

Técnica:

Se pesan de 2 a 4 g. de muestra (filamento de Nylon

6 ó Poliester) en un pesafiltro tarado y se lleva a la estufa de vacío durante dos horas a una temperatura de 47 a 50 grados C. y una presión de 25 mm. de Hg. Después de ese tiempo se saca y se deja enfriar dentro de un desecador y ya frío se pesa.

Cálculos:

$$H = \frac{A - B}{A} \cdot 100$$

A = peso de la muestra

B = peso de la muestra después de secar

2.2 METODO POR DIFERENCIA EN EL PUNTO DE SOLIDIFICACION

Fundamento:

La determinación inmediata del punto de solidificación para la epsilon-Caprolactama es una medida de la pureza. Se funde la muestra a una temperatura que no exceda 10 grados C. arriba del punto de solidificación.

Equipo:

(Ver Fig. 1)

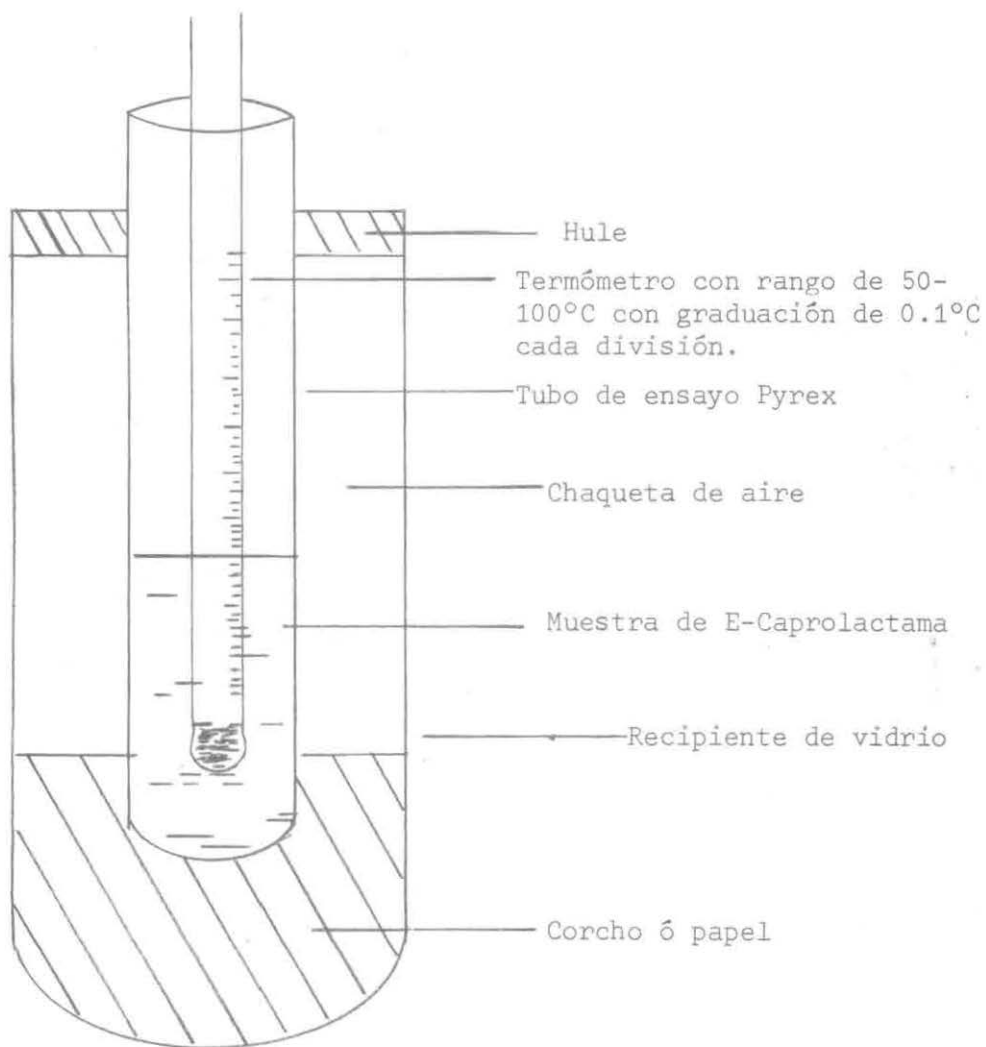


Fig. 1

Técnica:

Se toma suficiente cantidad de la muestra fundida en un tubo de ensaye Pyrex caliente y se llena más o menos a la mitad. Se coloca el tubo de ensaye dentro del frasco de vidrio, como se indica en la Fig. 1. Se deja que la muestra se enfríe agitando el contenido del tubo de ensaye con el termómetro. La temperatura indicada en el termómetro descenderá hasta el punto donde comienza la cristalización, ascendiendo después un poco y permaneciendo de 1 a 2 min. constante, como indica el diagrama de la Fig. 2. A la temperatura que se mantuvo constante se le llama "Punto de Solidificación".

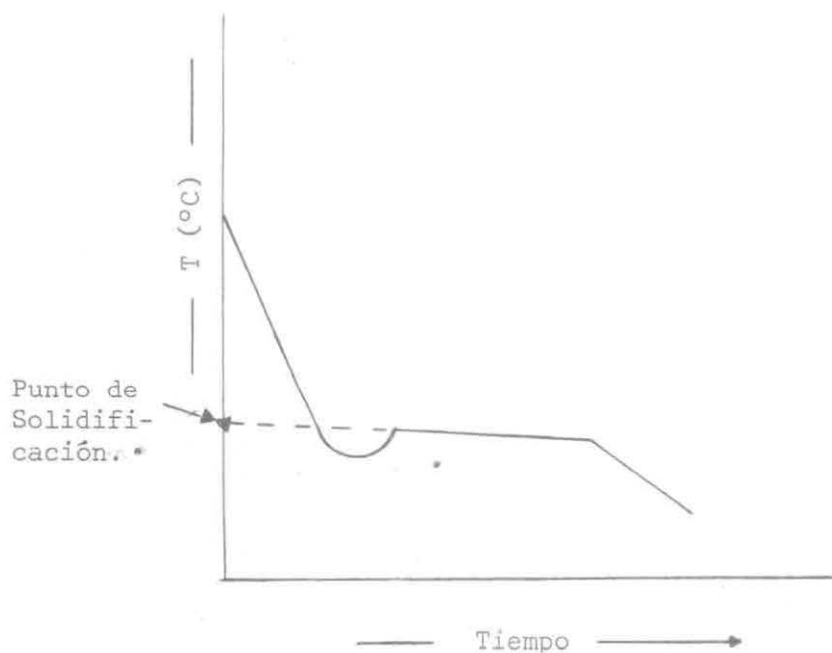


Fig. 2

Cálculo:

Para determinar el contenido de humedad en la muestra es necesario obtener una curva de calibración, para lo cual se tomó una muestra de epsilon-Caprolactma a la cual se le agregaron diferentes cantidades de agua para obtener varias muestras con diferentes contenidos de humedad. El contenido de humedad para cada muestra se determinó por quintuplicado mediante el método potenciométrico de Karl Fischer (al que en adelante se le llamará KF) y a cada muestra se le determinó por triplicado el punto de solidificación. Los resultados se encuentran en la Tabla #4, pág. 34.

Con los datos de contenido de humedad (obtenidos por KF) y punto de solidificación, se hizo un análisis de correlación y regresión por medio del cual se encontró la ecuación que relaciona estas dos variables, cuya gráfica resulta ser la CURVA DE CALIBRACION. El valor del coeficiente de correlación lineal obtenido (-0.978) nos indica que la curva es una recta con un ajuste bastante aceptable.

La ecuación resultante de este análisis fué la si---guiente:

$$H = 14.410 - 0.208 T$$

Donde H es el contenido de humedad en % y T el punto de solidificación corregido en grados C. Para calcular

la temperatura corregida se utiliza la siguiente ecuación:

$$T_c = T_o + FL (T_o - T_m)$$

T_c = Temperatura corregida en °C.

T_o = Temperatura observada en °C.

F = Factor que depende de la substancia utilizada en el termómetro y del vidrio. En este caso $F = 0.00016$.

L = Longitud, expresada en °C, de la columna fuera del líquido.

T_m = Temperatura ambiente en °C.

Se trazó la gráfica correspondiente a la ecuación: $H = 14.410 - 0.208 T$, que viene siendo la curva de calibración, Fig. #3, pág. 35.

Para comprobar los resultados obtenidos por este método con el método de KF, se determinó el contenido de humedad de varias muestras de epsilon-Caprolactama, encontrándose los resultados en la Tabla #5, pág. 36 se hizo también una prueba de diferencia de promedios con estos resultados observándose que no hay diferencia entre ellos.

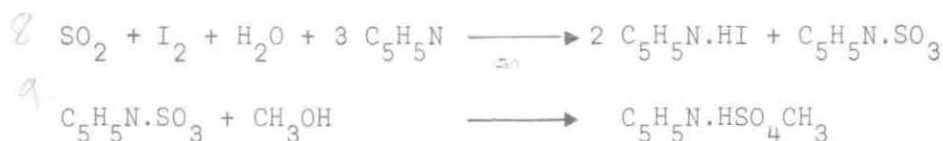
2.3 METODO DE KARL FISCHER

Fundamento:

El yodo reacciona con dióxido de azufre, en presencia de agua del siguiente modo:



Este principio descubierto por Bunsen, fué aprovechado por Karl Fischer para desarrollar un método que permite determinar con exactitud y rapidez pequeñas cantidades de agua. Karl Fischer utilizó metanol como disolvente del yodo y del dióxido de azufre y agregó el reactivo piridina a fin de desviar a la derecha el equilibrio de la reacción redox (oxidación-reducción). Más tarde, --- Smith, Bryant y Mitchel comprobaron que en la reacción - toman parte piridina y metanol.



Apreciación del punto de valoración final:

La apreciación visual del punto de valoración final requiere cierta experiencia, por ser relativamente grande el intervalo de viraje de amarillo a pardorrojizo. -- Conviene habituarse a un tono intermedio determinado de color. Existe una solución estandar de comparación que es una gran ayuda para uniformar la apreciación visual - del punto final. Esta solución se prepara pesando 0.013 g. de yodo disolviéndolos en 2 ml. de solución de KI al 5% y aforando a 50 ml. con agua destilada. Para muchos fines prácticos, esta fijación visual del punto de valoración final es muy suficiente. Sin embargo desde hace poco se ha introducido cada vez más el método electrométrico del "punto muerto" (dead stop); para el procedi--- miento KF. Este método es muy superior al visual, sobre todo en lo que atañe a la apreciación del punto final.

Ajuste de la solución KF utilizando Tartrato de sodio -- dihidratado:

El Tartrato de sodio se caracteriza por la gran constancia de su contenido en agua de cristalización, y por eso se presta muy bien como norma.

En unos 20 ml. de metanol seco valorado con solución KF, se disuelve en medio anhidro (tubo de cloruro cálcico, recipientes bien secos) unos 200 mg. de Tartrato de sodio, exactamente pesados, revolviendo con agitador magnético. En la valoración consecutiva con solución KF, - no perturba un eventual enturbiamiento. La substancia - valorante primaria contiene 15.05% de agua, lo cual da - la siguiente relación:

$$F = \frac{e \cdot 15.05}{a}$$

F = g. de agua por 10 ml. de solución KF

e = peso del Tartrato de sodio en g.

a = solución KF en ml.

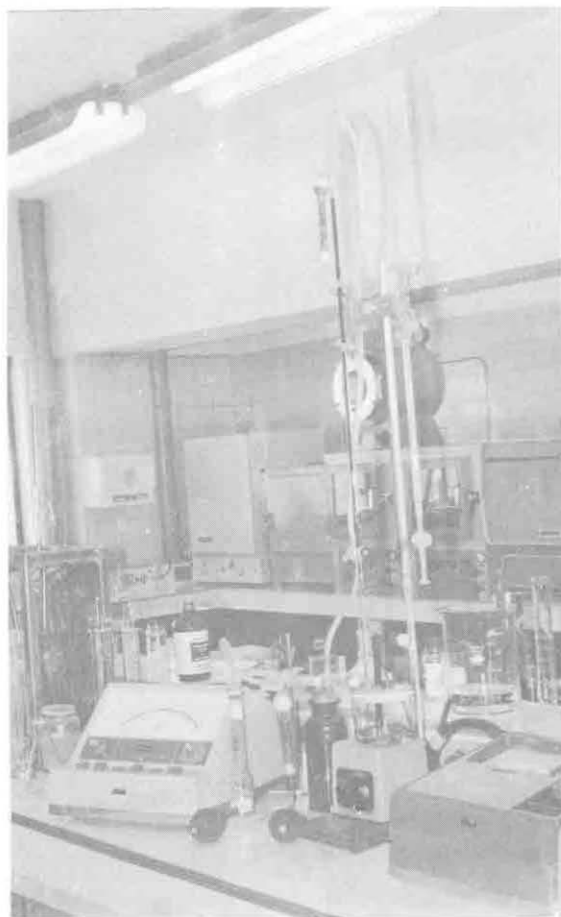
El contenido en agua de una substancia se calcula, - por tanto, como sigue:

$$H = \frac{\text{Consumo de soln. KF en ml.}}{\text{peso de la sub. en g.}} \cdot F$$

2.3.1 Para Líquidos utilizando el Método Potenciométrico.

Equipo: (Ver fotografía)

- a) Bureta con graduación de 0.05 ml. cada división.
- b) Recipiente de vidrio al cual se le adaptan los electrodos de Pt
- c) Agitador magnético
- d) Potenciómetro - En este caso se utilizó un potenciómetro Beckman Zeromatic II.



Técnica:

Se tiene de antemano un pesafiltro caliente a una -- temperatura aproximada de 80 grados C., donde se vierte la muestra de epsilon-Caprolactama fundida, se tapa y se pesa inmediatamente. Por otro lado, se tiene un recipiente de vidrio con una barra magnética y aproximadamente -- 20 ml de metanol al cuál se introducen los electrodos de Pt, y se tapa con la cubierta apropiada que tiene un orificio por donde entra el tubo de descarga de la bureta, que contiene la solución KF. Se titula el metanol hasta que la máxima deflexión en el potenciómetro permanezca -- por 30 seg. constante.

Una vez titulado el metanol, se vierte algo de la -- muestra fundida que se tenía en el pesafiltro y se agita, e inmediatamente el pesafiltro con la muestra restante se vuelve a pesar, anotándose la diferencia de peso. -- Una vez hecho esto, el metanol que contiene la muestra -- se titula con solución KF, hasta que la aguja del potenciómetro se mantenga otra vez por 30 seg. en su defle--- xión máxima, anotándose los ml. gastados.

La manipulación debe hacerse con la mayor rapidez po sible ya que la epsilon-Caprolactama es muy higroscópica.

Cálculos:

$$H = \frac{\text{Consumo de soln. KF en ml.}}{\text{peso de la sub. en g.}} \cdot F$$

2.3.2 Para Sólidos Solubles en Metanol utilizando el Método Potenciométrico.

Equipo: Igual al del método anterior.

Técnica:

Se pesa en un pesafiltro alrededor de 5 a 7 g. de -- epsilon-Caprolactama sólida y se tapa inmediatamente. -- Por otro lado, se tiene un recipiente con una barra magnética y aproximadamente 20 ml. de metanol en el cuál se introducen los electrodos de Pt y se tapa con la cubierta apropiada, se titula el metanol hasta que la máxima - deflexión en el potenciómetro permanezca por 30 seg. --- constante.

Una vez titulado el metanol se vierte algo de la --- muestra que se tenía ya pesada y se agita, e inmediata-- mente el pesafiltro con la muestra restante se pesa, ano-- tándose la diferencia de peso. El metanol con la mues-- tra se titula con solución KF hasta que la aguja del po-- tenciómetro permanezca constante 30 seg. en su máxima de-- flexión y se anotan los ml. gastados.

Cálculos:

$$H = \frac{\text{Consumo de soln. KF en ml.}}{\text{peso de la sub. en g.}} \cdot F$$

2.3.3 Para Sólidos Insolubles en Metanol

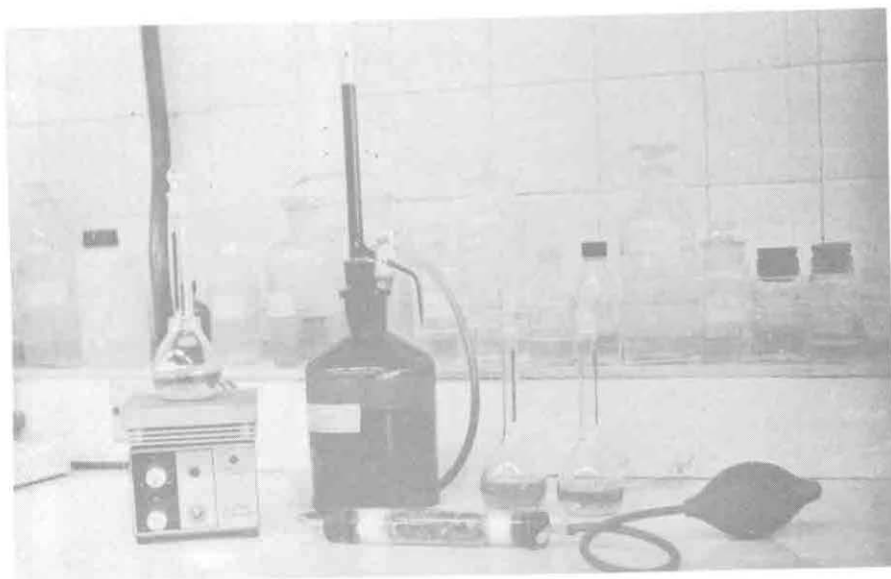
2.3.3.1 Por Extracción Directa y Comparación - Visual.

Equipo: (Ver fotografía)

a) Agitador magnético

b) Matraz de aforación de 100 ml.

c) Bureta para solución KF



Técnica:

En un matraz aforado de 100 ml. se ponen de 25 a 30 ml. de metanol y una barra magnética. El metanol se titula con la solución KF hasta la coloración estándar.

Una vez titulado el metanol, se agregan de 3 a 5 g. (pesados por diferencia) de recortes de Nylon 6 ó Poliester y se tapa inmediatamente procurando que el tapón cierre muy bien. Se coloca el matraz sobre el agitador mag

nético, agitándose continuamente durante 10 min. con calentamiento ($T = 60$ grados C.) y 20 min. sin calentamiento. Durante este tiempo la humedad que contiene la muestra va siendo extraída y el líquido vira de pardorrojizo a amarillo claro. El líquido se titula con solución KF hasta la coloración estándar y se anotan los ml. gastados.

Cálculos:

$$H = \frac{\text{Consumo de soln. KF en ml.}}{\text{peso de la sub. en g.}} \cdot F$$

Este método tiene la desventaja de que la humedad que se determina es un poco menor que el contenido de humedad total. Este método se puede utilizar para la determinación de humedad en recortes de Nylon 6, pero no para recortes de Poliéster ya que generalmente el contenido de humedad de estos últimos, es muy bajo y no da resultados reproducibles.

2.3.3.2 Por arrastre de Nitrógeno y Titulación Potenciométrica.

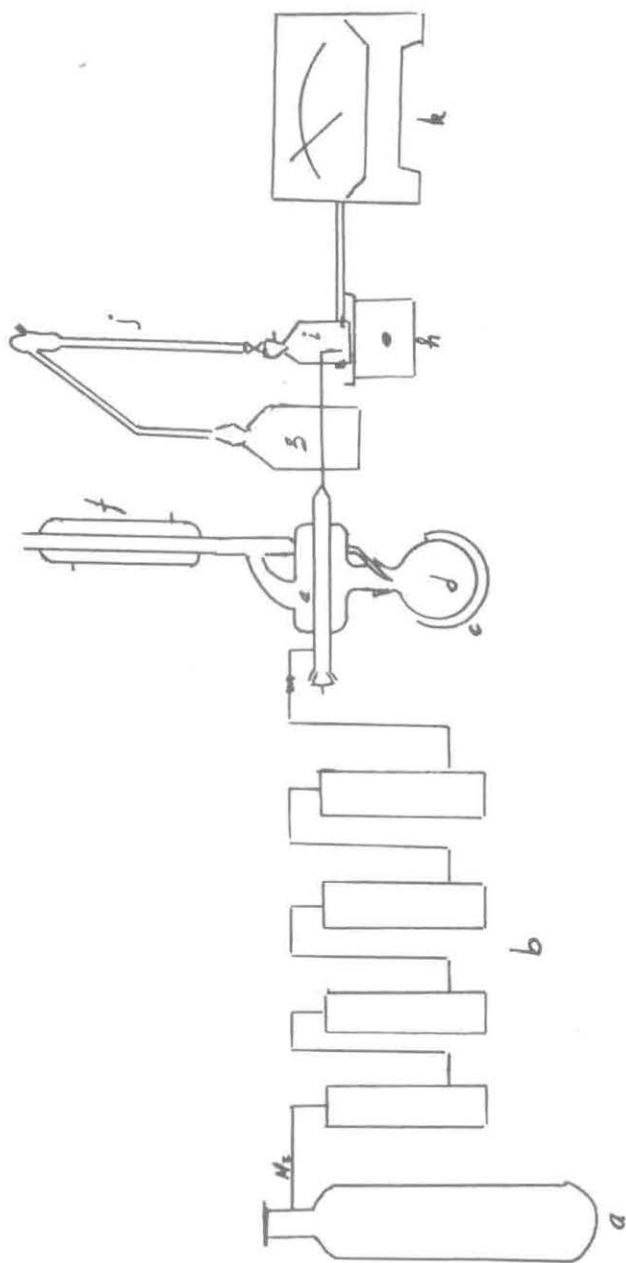
Fundamento:

El método consiste en la evaporación de humedad en los recortes de polímeros por calentamiento de éstos. Una corriente de gas inerte seco, el cuál está completamente libre de oxígeno, es dirigido hacia la muestra caliente con objeto de arrastrar el vapor de agua. El nitrógeno puro puede ser usado como gas inerte.

El vapor de agua es lo más apropiado para que sea ab sorbido por el reactivo KF y por consiguiente el conteni do de agua de los recortes puede ser determinado con este reactivo. Este método es apropiado para contenidos de agua menores de 0.2%.

Equipo: (Ver esquema y fotografía)

- a) Cilindro de nitrógeno
- b) Cuatro torres de desecación
 - 1a. torre: contiene catalizador BTS (1)
 - 2a. torre: contiene Silica Gel
 - 3a. y 4a. torre: contiene Pentóxido de fósforo.
- c) Manta de calentamiento
- d) Matraz bola de 500 ml.
- e) Tubo de calentamiento aislado con cinta de asbesto
- f) Condensador de vapores de Etilen Glicol
- g) Recipiente de vidrio color ambar para la solución KF
- h) agitador magnético
- i) Frasco de titulación al cuál se le adaptan los electrodos de Pt
- j) Bureta con exactitud de 0.02 ml. cada división
- k) Potenciómetro Beckman Zeromatic II.



Equipo Esquemático



Ajuste de la solución KF:

Se burbujea nitrógeno en el frasco de titulación, el cuál contiene aproximadamente 20 ml. de metanol y se titula la humedad del metanol y del nitrógeno con solución KF, hasta que la aguja del potenciómetro permanezca constante durante 5 min. en su máxima deflexión. Una vez he

cho ésto, se añade al metanol valorado alrededor de 200 mg. de Tartrato de sodio dihidratado, exactamente pesados y se agita hasta que se disuelva (aproximadamente 3 min.) y se titula con solución KF hasta que la máxima de flexión en el potenciómetro permanezca 5 min. constante, se anotan los ml. gastados y se calcula la siguiente relación:

$$F = \frac{e \cdot 15.05}{a}$$

F = g. de agua por 10 ml. de solución KF

e = peso del Tartrato de sodio en g.

a = solución KF en ml.

Técnica:

Se pone en calentamiento el Etilen Glicol arriba de su punto de ebullición (197 grados C.) y se burbujea nitrógeno en el frasco de titulación el cuál contiene aproximadamente 30 ml. de metanol. Se titula la humedad del metanol y del nitrógeno con solución KF hasta que la máxima deflexión en el potenciómetro permanezca constante durante 5 min.

Se toman aproximadamente 10 g. de muestra (recortes de Nylon 6 ó poliester) con un toma muestra de latón tarado y se coloca dentro del tubo de calentamiento durante 30 min. El nitrógeno arrastra el vapor de agua al frasco de titulación donde se titula con solución KF hasta permanecer la aguja del potenciómetro 5 min. en su

máxima deflexión y se anotan los ml. gastados. El toma muestra se lleva a un desecador y ya frío se pesa, correspondiendo la diferencia de peso al peso de la muestra.

Cálculos:

$$H = \frac{\text{Consumo de sol. KF en ml.}}{\text{peso de la sub. en g.}} \cdot F$$

(1).- El catalizador BTS es un producto de la BASF que contiene 30% de cobre en una forma muy finamente dispersa, activada por varios reactivos. El uso principal de este catalizador es el de eliminar el oxígeno de gases y líquidos. El Hidrógeno y el Monóxido de carbono presentes en los gases inertes son oxidados por este catalizador. Después de un tiempo de uso, conviene regenerarlo y para hacer ésto se hace pasar una corriente de hidrógeno, a una temperatura de 120 a 140 grados C. con objeto de reducir el óxido de cobre.

2.4 METODO DE ABSORCION GRAVIMETRICA

Fundamento:

Se colocan de 13 a 15 g. de recortes de poliamida en un toma muestra y se coloca dentro del tubo de calentamiento, se deja secar durante 2 horas a 200 grados C. y 2.5 mm. de Hg. sobre Pentóxido de Fósforo. El toma muestra se enfría con vacío y luego se pesa. La pérdida de peso expresada como un porcentaje proporciona el contenido de humedad de los recortes.

Equipo: (Presenta cierta similitud con el método anterior)

- a) Matraz que contiene el Etilen Glicol
- b) Tubo de calentamiento
- c) Condensador de vapores de Etilen Glicol
- d) Matraz que contiene el agente secador (Pentóxido de Fósforo)
- e) Toma muestra con tapón de vidrio esmerilado
- f) Soporte especial de Styropor para pesar el toma muestra.

Técnica:

El tubo se calienta por el vapor de Etilen Glicol -- que se encuentra en ebullición ($T=197$ grados C.) en el matraz. El vapor sube lentamente a través de la chaqueta que rodea la cámara secadora y se regresa por el condensador.

Aproximadamente 15 g. de recortes de poliamida se colocan en el toma muestra y se tapa con el tapón de vi---drio esmerilado y el toma muestra se pesa en la balanza analítica con exactitud de 0.1 mg., usando el soporte especial de Styropor. El toma muestra (sin tapón) se coloca dentro del tubo de calentamiento, en cuyo extremo se encuentra el matraz que contiene el Pentóxido de Fósforo y éste se conecta a una bomba de vacío.

Los recortes de poliamida se dejan secar dentro del tubo de calentamiento durante 2 horas a una temperatura

de 200 grados C. y una presión de 2.5 mm. de Hg. El toma muestra se saca y se deja que se enfríe bajo vacío, se - quita el vacío y el toma muestra se tapa con el tapón de vidrio esmerilado, el matraz que contiene el Pentóxido - de Fósforo se cierra con un tapón de vidrio esmerilado. Se pesa el toma muestra y se determina la pérdida de peso por diferencia. El contenido de humedad se calcula - como sigue:

Cálculos:

$$H = \frac{A - B}{A} \cdot 100$$

A = peso de la muestra

B = peso de la muestra después de secar.

Este método presenta la desventaja para el Nylon 6 - de que además del agua, se puede llegar a evaporar a las presiones y temperaturas a que se trabaja algo del monó-mero, dando por consiguiente un resultado erróneo.

2.5 METODO DEL NITRURO MAGNESICO

Equipo:

El aparato para la determinación consta de las si--- guientes partes:

a) Una batería de 4 frascos lavadores para la separación del oxígeno del nitrógeno.

1er. frasco lavador: contiene aproximadamente 200 ml. de una solución de 4 gr. de sal

de Mohr, 5 g. de pirocatequina y 15 ml. de KOH al 15% en agua destilada.

2do. y 3er. frasco lavador:

80 g. de $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ en 100 ml. de agua destilada y 100 ml. de NaOH al 33%.

4o. frasco lavador: Acido sulfúrico concentrado.

b) Una batería de 4 torres de secado para secar el nitrógeno.

1era. torre: contiene Cloruro cálcico granulado.

2a. y 3a. torre: contiene Pentóxido de Fósforo.

c) Un tubo de vidrio que pueda calentarse eléctricamente, ó con el vapor de un líquido de punto de ebullición constante. (para 197 grados C. Etilen Glicol).

d) Un tubo en U relleno con perlas de vidrio y Nitruro magnésico.

e) Un matraz Fresenius con HCl 0.1 N e indicador.

f) Una navecilla de acero para calentar ó fundir los recortes de poliamida.

Preparación del aparato:

Las distintas partes del aparato se unen con tubos de goma lo más cortos posible. Se recomienda envejecer artificialmente los tubos de goma e impregnarlos con --- aceite de parafina para impermeabilizarlos contra trazas

de humedad. 3 g. de Nitroruro magnésico se mezclan con perlas de vidrio secadas y se introducen en el tubo en U que se ha limpiado y secado cuidadosamente. Esta mezcla ocupa los 2/3 partes del volumen. El 1/3 restante (que está junto al matraz Fresenius) se rellena con lana de vidrio seca.

Para el aislamiento térmico se coloca entre el dispositivo de calefacción y el tubo en U una placa de asbesto.

En el Erlenmeyer con el balón lateral de Fresenius se introducen 10 ml. de HCl 0.1 N (con bureta) y unos 90 ml. de agua destilada. Como indicador se emplea el indicador de mezclas Merck #5 (para determinación de amoníaco).

Antes de cada determinación se calienta el tubo de vidrio a la temperatura deseada y se deja circular durante 15 minutos el nitrógeno purificado y secado a través del aparato. (Una valoración de control no debe acusar la existencia de amoníaco (NH_3) ni la presencia de humedad en la corriente de nitrógeno ó el aparato).

Los recortes de poliamida se colocan en la navecilla de acero que se introduce en el tubo calentado. La navecilla se calienta previamente con la llama de un mechero Beunsen, se seca en un secador donde se guarda hasta ser usada.

Técnica:

Se pesan de 2 a 3 g. de recortes de poliamida en un pesafiltro y se introducen, lo más rápidamente posible - en la navecilla seca. A continuación se coloca ésta en el tubo de vidrio calentado por el cuál circula el nitrógeno, (para control se pesa otra vez el pesafiltro). En los primeros minutos se deja circular el nitrógeno lentamente sobre los trozos de poliamida (unas 4 burbujas por seg.) para conseguir la reacción cuantitativa del agua - con el nitruro magnésico.

Después de 20 min. se puede aumentar la corriente de nitrógeno. En 30 min. se ha eliminado completamente el - agua de la poliamida.

Los 10 ml. de HCl 0.1 N se valoran con NaOH 0.1 N empleando como indicador el Indicador de mezcla Merck # 5 (para determinación de amoníaco).

Reacciones químicas y cálculo de la cantidad de agua:

La corriente de nitrógeno pone en contacto el agua - contenida en la poliamida con el nitruro magnésico:



El NH_3 es absorbido por el HCl 0.1 N en el matraz de Fresenius.

El HCl no consumido se valora.

1 ml. de HCl 0.1 N corresponde a 5.4 mg. de agua.

$$H = \frac{\text{ml. de HCl 0.1 N consumidos} \cdot 0.0054 \cdot 100}{\text{peso de la muestra en g.}}$$

OTROS METODOS:

Hay otros métodos para la determinación de humedad - como el de la "Destilación Azeotrópica" y el de la "Temperatura crítica de solución", los cuales por no aplicarse en este estudio se mencionan únicamente.

Igualmente en los métodos 2.4 y 2.5 no se obtuvieron datos experimentales, por no contarse con el equipo y -- reactivos apropiados.

CAPITULO 3

TEORIA UTILIZADA EN EL ESTUDIO ESTADISTICO

Para analizar resultados experimentales en la mayoría de los casos el sentido común no es suficiente, sino que hay que recurrir a las herramientas que la estadística nos proporciona.

A continuación se da la definición de los principales parámetros estadísticos que se utilizan para interpretar datos:

1) Promedio.-

$$\bar{X} = \frac{\sum X}{n}$$

2) Desviación estándar.-

$$S = \sqrt{\frac{(X - \bar{X})^2}{n - 1}}$$

3) Coeficiente de variación.-

$$V = \frac{S}{\bar{X}} \cdot 100$$

de donde:

\bar{X} = promedio

$\sum X$ = suma de todos los valores

n = número de valores

S = desviación estándar

V = coeficiente de variación

El promedio es una de las medidas de tendencia central. Nos da una idea de la localización de un grupo de datos.

La desviación estándar es una de las medidas de dis-

persión. Nos dá una idea de la variación de los datos. En muchos casos se utiliza como medida de exactitud o -- precisión.

El coeficiente de variación es también una medida de dispersión y se utiliza cuando se quieren comparar dos ó más grupos de datos, relacionando la desviación estándar con su promedio para poder hacer la comparación.

Prueba de diferencia de promedios:

Esta prueba consiste en un análisis estadístico de los valores obtenidos en un experimento, por medio del -- cuál se busca aceptar ó rechazar la hipótesis de que no hay diferencia entre los promedios de dos series de valores que representa una determinada propiedad física ó -- química. Para la realización de la prueba de diferencia de promedios se utiliza la distribución t, la cual es la distribución de la variable t, cuya definición es la siguiente:

$$t = \frac{\bar{X}_1 - \bar{X}_2}{S/\sqrt{n}}$$

Análisis de correlación y regresión:

Cuando tenemos información de dos ó más variables relacionadas, es natural buscar la manera de expresar la -- forma de la relación funcional. Además de ésto, siempre es deseable conocer la fuerza de esta relación, o sea, -- cual es el grado o intensidad de asociación entre las variables. Esto no es solamente, el encontrar una función

matemática que nos diga como están las variables interrelacionadas, sino también deseamos conocer con que grado de precisión puede predecirse el valor de una variable, si conocemos el valor de la variable asociada. Las técnicas empleadas para obtener estos dos objetivos, se conocen como "Métodos de Regresión" y "Métodos de Correlación".

Los "Métodos de Regresión" son aquellos usados para determinar la relación funcional "óptima" entre las variables, mientras que los "Métodos de Correlación" se usan para medir el grado de asociación entre variables mediante un parámetro llamado coeficiente de correlación. El valor de este coeficiente varía de -1 a 1, mientras más se acerque a 1 el valor absoluto de este coeficiente, mayor es la relación y mientras más tienda a cero menor será la relación. Un valor de +1 ó -1 nos indica una correlación perfecta. Un valor de cero, nos indica una ausencia completa de correlación.

En el caso de correlación lineal, el coeficiente de correlación lineal se calcula de la siguiente manera:

$$r = \frac{n \sum xy - \sum x \sum y}{\sqrt{[n \sum x^2 - (\sum x)^2][n \sum y^2 - (\sum y)^2]}}$$

Para la regresión lineal, lo que se trata es de conocer los valores de a y b de la ecuación $y = a + bx$, la cual es una recta. Estos parámetros se calculan de la siguiente forma:

$$b = \frac{n \sum xy - \sum x \sum y}{n \sum x^2 - (\sum x)^2}$$

$$a = \bar{y} - b\bar{x}$$

de donde:

\bar{y} = promedio de y

\bar{x} = promedio de x

En el presente trabajo se utilizó un computador electrónico "Olivetti Programma 101" para hacer los cálculos de estos parámetros estadísticos y para llevar a cabo -- las pruebas de diferencia de promedios y el análisis de correlación y regresión.

CAPITULO 4

DATOS EXPERIMENTALES

En la Tabla # 1 se reportan los resultados de dos -- muestras de filamento, una de Nylon 6 y otra de Poliester, habiéndose hecho la determinación varias veces para obtener la precisión del método.

	FILAMENTO DE NYLON 6	FILAMENTO DE POLIESTER
	4.69	0.95
	4.54	0.93
	4.97	0.84
	5.01	0.89
	4.76	0.93
	5.08	1.01
	4.86	
	4.93	
\bar{H}	4.857	0.925
S	0.180	0.057
V	3.70	6.13

TABLA # 1.- RESULTADOS DE HUMEDAD POR EL METODO DE "EVAPORACION A PRESION ATMOSFERICA".

En la Tabla # 2 se reportan los resultados de tres - muestras de filamento de Nylon 6 y una de Poliester, habiéndose hecho varias veces la determinación con el mismo objeto de obtener la precisión del método.

	FILAMENTO DE NYLON 6			FILAMENTO DE POLIESTER
	1	2	3	
	5.82	5.13	7.18	0.68
	5.95	5.51	7.21	0.70
	5.27	5.62	7.25	0.60
	5.68	5.03	6.47	0.90
	5.21	5.07	5.75	0.71
	5.05	5.02	5.83	0.83
	4.99	4.66	5.42	0.72
	4.93	4.56	5.14	
	4.79	4.48	5.42	
	4.88	4.40	6.15	
\bar{H}	5.257	4.949	6.182	0.735
S	0.418	0.418	0.806	0.098
V	7.94	8.45	13.04	13.33

TABLA # 2.- RESULTADOS DE HUMEDAD OBTENIDOS POR EL METODO DE "EVAPORACION A PRESION REDUCIDA".

Para comprobar que se obtienen los mismos resultados por los dos métodos, se tomó una muestra de filamento y se determinó la humedad por quintuplicado para cada uno de los métodos. Los resultados se presentan en la tabla # 3. Se hizo también una prueba de diferencia de promedios, observándose que no hay diferencia entre los dos métodos.

	PRESION ATMOSFERICA	PRESION REDUCIDA	
	3.65	3.56	
	3.56	3.55	
	3.56	3.60	
	3.46	3.46	
	3.57	3.56	
\bar{H}	3.560	3.548	$t_{exp.}=0.35$
S	0.065	0.050	$t_{crit}=2.78$
V	1.82	1.41	

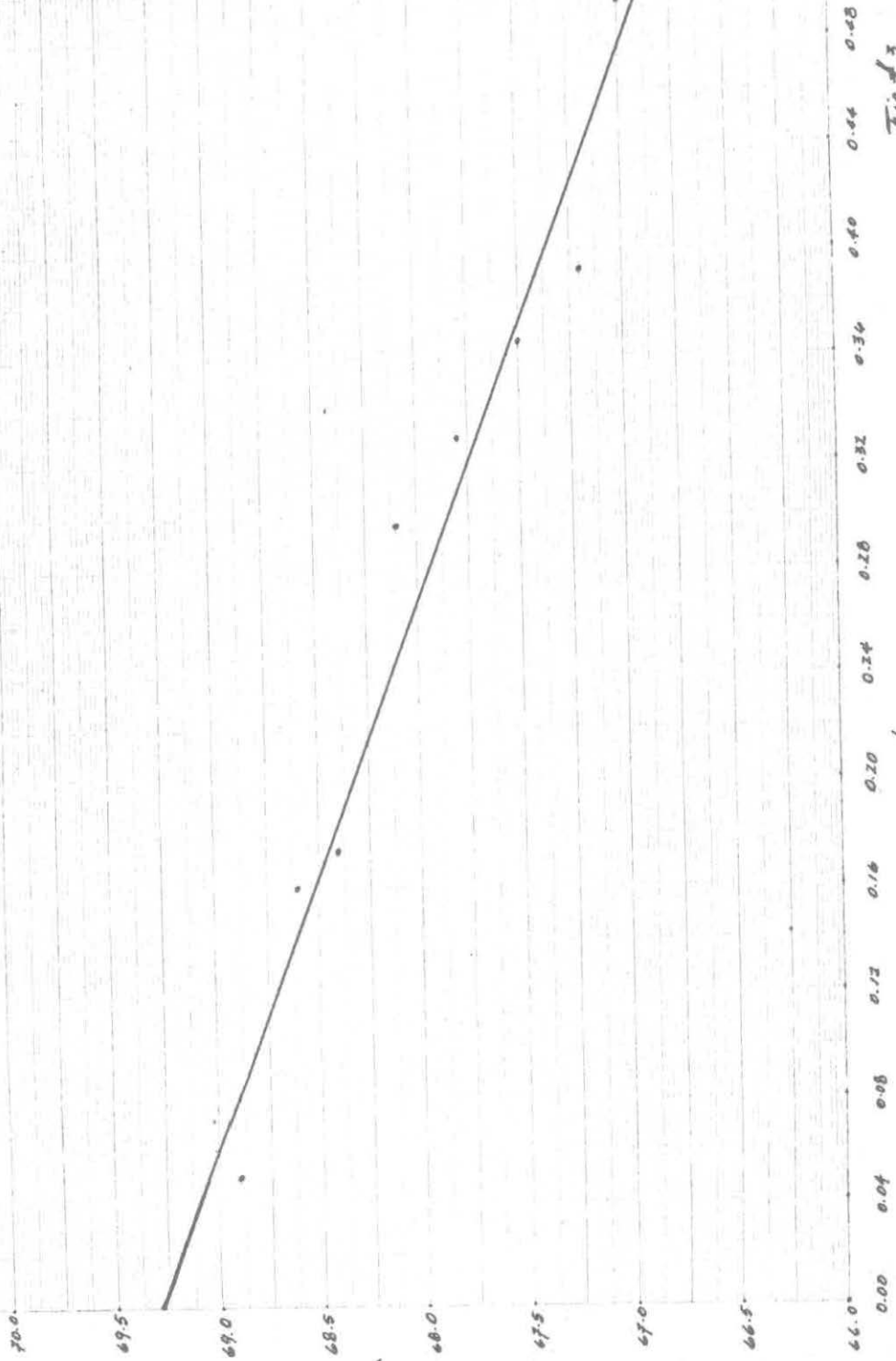
TABLA # 3

MUESTRA	ml. de agua agregados a 800 g. de E-Caprolactama fundida	% de H ₂ O según Método KF	Desviación Estándar (10 ⁻³)	Temperatura Observada	Temperatura Corregida	% de H ₂ O según gráfica	
A	0	0.050	7.57	68.4	68.9	0.080	
B	1.0	0.160	19.96	68.1	68.6	0.141	
C	1.5	0.174	11.69	67.9	68.4	0.183	
D	2.0	0.296	17.98	67.6	68.1	0.246	
E	2.5	0.329	20.61	67.3	67.8	0.308	
F	3.0	0.365	24.45	67.0	67.5	0.370	
G	3.5	0.392	16.87	66.7	67.2	0.432	t _{exp.} = 0.04
H	4.0	0.493	19.18	66.5	67.0	0.475	t _{crit} = 2.36

TABLA # 4.- DATOS PARA LA OBTENCION DE LA CURVA CALIBRACION PARA EL METODO DE "DIFERENCIA EN EN PUNTO DE SOLIDIFICACION".

MILLIMETROS
0.10 0.20 0.30

REUFFEL & ESSELB CO.
MADE IN U.S.A.



Punto de Solidificación (°C)

% de H₂O

Fig. 13

MUESTRA	% DE AGUA SEGUN METODO DE KARL FISCHER	% DE AGUA SEGUN GRAFICA DEL PUNTO DE SOLIDIFICACION	
1	0.04	0.06	
2	0.08	0.06	
3	0.07	0.06	
4	0.08	0.09	
5	0.05	0.04	
6	0.04	0.04	
7	0.03	0.04	
8	0.03	0.04	$t_{exp.} = 0.34$
9	0.02	0.04	$t_{crit} = 2.31$

TABLA # 5.- DATOS COMPARATIVOS DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS PARA DIFERENTES MUESTRAS POR LOS METODOS DE "KARL FISCHER" Y "DIFERENCIA EN EL PUNTO DE SOLIDIFICACION".

	1	2	3
	0.11	0.02	0.04
	0.12	0.02	0.03
	0.11	0.02	0.04
	0.12	0.02	0.03
		0.03	0.03
\bar{H}	0.116	0.024	0.034
S	0.003	0.001	0.001
V	2.57	2.95	3.86

TABLA # 6.- RESULTADOS OBTENIDOS DE DIFERENTES MUESTRAS DE EPSILON- CAPROLACTAMA LIQUIDA POR EL METODO DE "KARL FISCHER".

	1	2	3
	0.51	0.03	0.03
	0.49	0.04	0.03
	0.52	0.03	0.02
	0.51	0.03	0.02
	0.50	0.03	0.03
\bar{H}	0.506	0.033	0.026
S	0.012	0.002	0.002
V	2.43	4.95	6.08

TABLA # 7.- RESULTADOS OBTENIDOS DE DIFERENTES MUESTRAS DE EPSILON-CAPROLACTAMA SOLIDA POR EL METODO DE "KARL FISCHER".

RECORTES DE NYLON 6		RECORTES DE POLIESTER		
1	2	3	4	
0.024	0.043	0.061	0.015	
0.022	0.040	0.054	0.017	
0.025	0.033	0.053	0.019	
0.023	0.046	0.060	0.026	
0.024	0.045	0.064	0.021	
0.027	0.046		0.017	
\bar{H}	0.0239	0.0424	0.0581	0.0192
S	0.0017	0.0050	0.0047	0.0039
V	7.11	11.90	8.03	20.41

TABLA # 8.- DATOS OBTENIDOS DE DIFERENTES MUESTRAS POR -
EL METODO DE "KARL FISCHER POR EXTRACCION DI
RECTA Y COMPARACION VISUAL".

NYLON 6						
	1	2	3	4	5	6
	0.028	0.048	0.029	0.030	0.032	0.027
	0.028	0.050	0.026	0.028	0.037	0.026
	0.029	0.046	0.028	0.031	0.034	0.023
	0.028	0.049	0.028	0.027	0.031	0.026
	0.026	0.050	0.026	0.026		0.023
\bar{H}	0.0279	0.0487	0.0274	0.0284	0.0337	0.0251
S	0.0009	0.0016	0.0012	0.0018	0.0024	0.0019
V	3.21	3.43	4.32	6.49	7.26	7.44
POLIESTER						
	1	2	3	4	5	
	0.023	0.139	0.027	0.022	0.016	
	0.022	0.139	0.030	0.024	0.013	
	0.022	0.139	0.027	0.025	0.014	
	0.022	0.133	0.030	0.023	0.015	
		0.139		0.022		
		0.132				
\bar{H}	0.0222	0.1364	0.0284	0.0232	0.0146	
S	0.0005	0.0035	0.0015	0.0013	0.0008	
V	2.25	2.54	5.44	5.62	5.74	

TABLA # 9.- RESULTADOS DE CONTENIDO DE HUMEDAD PARA RECOR-
TES DE NYLON 6 Y POLIESTER POR EL METODO DE -
'ARRASTRE CON NITROGENO".

TABLA # 10.- DATOS COMPARATIVOS DE CONTENIDO DE HUMEDAD DE RECORTES:

A.- METODO DE ARRASTRE CON NITROGENO. B.- METODO DE EXTRACCION DIRECTA Y COMPARACION VISUAL.

N Y L O N 6										
	1		2		3		4		5	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
	0.032	0.014	0.032	0.012	0.064	0.024	0.058	0.017	0.042	0.018
	0.032	0.014	0.033	0.010	0.063	0.025	0.059	0.021	0.044	0.015
	0.034	0.010	0.032	0.009	0.063	0.025	0.057	0.022	0.045	0.014
\bar{H}	0.0326	0.0126	0.0323	0.0103	0.0633	0.0246	0.0580	0.0200	0.0436	0.0156
S	0.0012	0.0023	0.0006	0.0015	0.0006	0.0006	0.0010	0.0026	0.0015	0.0021
V	3.53	18.23	1.78	14.77	0.91	2.33	1.72	13.23	3.49	13.28
P O L I E S T E R										
	1				2					
	A		B		A		B			
	0.032		0.011		0.027		0.011			
	0.031		0.013		0.027		0.020			
	0.033		0.011		0.028		0.016			
\bar{H}	0.0320		0.0116		0.0273		0.0156			
S	0.0010		0.0012		0.0006		0.0045			
V	3.12		9.88		2.10		28.78			

CAPITULO 5

RESUMEN Y CONCLUSIONES

En este estudio se presentan los resultados experimentales de diferentes métodos para la determinación de humedad, aplicados a diferentes materiales intermedios en el proceso de fabricación de filamentos de Nylon 6 y Poliester.

Analizando los datos experimentales se obtienen las siguientes conclusiones:

1) Humedad en la epsilon-Caprolactama.- Para contenidos de humedad menores de 0.50% es aplicable el método "Por diferencia en el punto de Solidificación", utilizando la curva de calibración que nos relaciona Punto de Solidificación con % de Humedad. De los resultados presentados en las tablas # 4 y #5 se deduce que el resultado obtenido por este método es comparable con el método de -- Karl Fischer (el cuál podemos considerar tradicional). - En las tablas #6 y #7 se puede observar que el valor del coeficiente de variación en las diferentes muestras que se analizaron es aceptable. También se nota que este -- coeficiente de variación es mayor a medida que el contenido de humedad de la muestra es menor, ésto es debido, sin duda, al error experimental que se tiene en la medición del consumo de solución KF, ya que una gota más ó - menos nos representa una diferencia considerable en los resultados.

2) Humedad en los recortes de Nylon 6 y Poliester.- De las tablas #8 y #9 se deduce que el método de "Arrastre con nitrógeno" tiene un coeficiente de variación menor -

que el método de "Extracción directa". Con objeto de comprobar ésto se llevaron a cabo varios análisis sobre una misma muestra por los dos métodos por triplicado reportándose los resultados en la tabla #10. Analizando estos resultados se comprueba claramente que el método de ---- "Arrastre con nitrógeno" son más altos que los obtenidos por el método de "Extracción directa" lo cuál se comprobó haciendo una prueba de diferencia de promedios. Esto indica posiblemente que en el método de "Extracción directa" se está determinando únicamente la humedad superficial y para poder determinar la humedad total se necesitaría un tiempo mucho mayor, lo cuál hace impráctico este método.

Por todas estas razones se concluye que el método de "Arrastre con nitrógeno" cumple con las características de rápido, exacto y confiable.

3) Humedad en los filamentos de Nylon 6 y Poliéster.- De la tabla #3 se deduce que no hay diferencia en los resultados obtenidos por los métodos de evaporación a "Presión atmosférica" y "Presión reducida", por lo que se -- puede utilizar cualquiera de los dos métodos. Como el - filamento tiene además de agua, aceite es más recomendable utilizar el método a "Presión reducida" pues la temperatura a que se trabaja es menor y hay menos posibilidad de que se descompongan algunas de las sustancias -- que se utilizan como emulsificantes en el aceite.

CAPITULO 6

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Wilson C. y D. Wilson, "Comprehensive Analytical Chemistry", Vol. 1A, p. 528, (1959).
- 2.- Welcher F.J. and Contributors, "Standar Methods of - Chemical Analysis", Vol. II B, 6th. edition p. 1290, 1294.
- 3.- Ewing G.W., "Instrumental Methods of Chemical Analysis", p. 317, (1954).
- 4.- "Handbook of Chemistry and Physics" 50 th edition, - (1969-1970), D-136, The Chemical Rubber Co.

800157