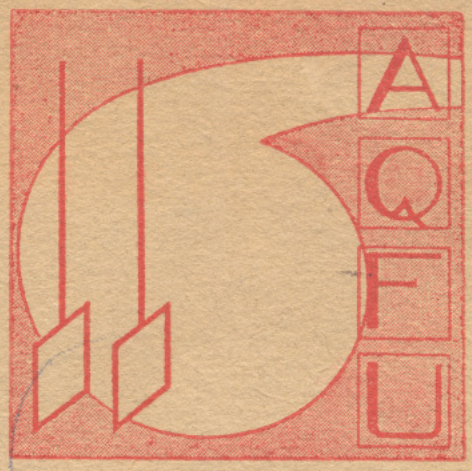
15/B

TOMO 47 NUMERO 2



DICIEMBRE
1945

ANALES

DE LA ASOCIACION DE QUIMICA Y FARMACIA DEL URUGUAY

REVISTA CIENTIFICA

DIRECCION:
AVDA. AGRACIADA 1464 (Piso 14)
MONTEVIDEO (Uruguay)

Método semi-micro para la determinación del Glicerol en aguas de jabonería

Por

JOSE MANUEL BRIGNONI

Químico Industrial

Laboratorio de Investigaciones de la Compañía Bão

RESUMEN

De los métodos corrientemente empleados en la determinación del glicerol, solamente el método al "dicromato", puede ser utilizado en el análisis de las aguas glicerinosas de sub-lejía o saponificación. Este método, si bien es razonablemente rápido y exacto, es sin embargo muy costoso, por la naturaleza y cantidad de los reactivos químicos que emplea.

En el presente trabajo, se desarrolla un método "semi-micro" para la determinación del glicerol, de uso corriente en el Laboratorio de Jabonería, notablemente más económico que el anterior y con el cual se obtienen resultados prácticamente iguales.

CONTENIDO

METODO SEMI-MICRO PARA LA DETERMINACION DEL GLICEROL EN AGUAS DE JABONERIA

CAPITULO I. — PLANTEAMIENTO DEL TEMA.

Introducción. — Los métodos clásicos para la determinación de la glicerina. — El método al dicromato, tal como se emplea en el Laboratorio de Control de la Jabonería. — Inconvenientes del método del dicromato, aplicado al control continuo de fabricación. — El método semi-micro, como sustituto del método al dicromato.

CAPITULO II. — METODO SEMI-MICRO PARA LA DETERMINACION DEL GLICEROL EN AGUAS GLICERINOSAS.

Base del método. — Reactivos que se emplean. — Técnica de la determinación. — Cálculos. — Comparación de las cantidades de reactivos empleadas en ambos métodos. — Verificación del método semi-micro. — Conclusiones finales.

CAPITULO PRIMERO

PLANTEAMIENTO DEL TEMA

INTRODUCCION

Las grasas animales y aceites vegetales empleados en la industria Jabonera, son ésteres de la glicerina y ácidos grasos, generalmente de elevado peso molecular (C_{16}-C_{18}).

Cuando la materia prima se destina directamente a la jabonería, sufre la saponificación con álcalis concentrados (generalmente NaOH), transformándose los ácidos grasos en "jabón", o sal sódica de los ácidos grasos. Este es un coloide soluble en agua, que se separa de su solución, "se corta", en presencia de un exceso de electólito (álcali o NaCl), separando por decantación, una solución acuosa subyacente (aguas de sub-lejía), que contiene gran parte del glicerol existente en la materia prima, así como una cierta proporción de sales disueltas, principalmente NaOH y NaCl. Este es el proceso denominado de "saponificación en caliente".

Si en cambio, la sustancia grasa se somete al desdoblamiento previo, con el agente catalítico Reactivo de Twitchell, se obtienen los ácidos grasos libres y una solución acuosa de glicerol, ligeramente ácida. Los ácidos grasos se envían a Jabonería, donde sufren la "saponificación en frío" con ceniza de soda o álcalis cáusticos concentrados, transformándose en jabón. Las aguas glicerinosas (aguas dulces o de saponificación) sufren una neutralización y purificación a la cal.

Las aguas glicerinosas, en ambos casos, previa purificación final, son concentradas a presión reducida en aparatos de múltiple efecto, hasta alcanzar una pureza variable entre 80-90%. A continuación, la glicerina bruta se somete a una destilación a vacío con vapor sobrecalentado, hasta que la glicerina alcanza una pureza de 98.6% en glicerol.

Siendo las aguas glicerinosas la "materia prima" que elabora la Sección Glicerina de una fábrica de Jabón, es de importancia fundamental el conocimiento exacto de su contenido en glicerol. Por otra parte, el volumen de aguas producido, junto con la riqueza en glicerol de las mismas, es uno de los elementos de juicio para el cálculo de rendimientos en Jabonería, Desdoblamiento o Sección Glicerina.

LOS METODOS CLASICOS PARA LA DETERMINACION DEL GLICEROL

Los métodos corrientemente empleados para la determinación del glicerol, son dos:

a) Método al dicromato.
b) Método de la acetina.

El método de la acetina, se basa en que, cuando se calienta el glicerol con anhidrido acético y acetato de sodio, se forma la triace-

tina (tri-acetato de glicerina). La triacetina formada, se saponifica con solución de NaOH, y la cantidad consumida, da la cantidad de glicerol presente. El método al dicromato, se basa en que el dicromato potásico, en presencia de ácido sulfúrico, oxida completamente el glicerol a CO_2 y H_2O.

El método de la acetina, aceptado como el más exacto por la Comisión Internacional de los Comités Americano, Inglés, Francés y Alemán en 1910, se puede aplicar en soluciones, conteniendo no más del 60% de agua.

Por lo tanto, en general se usará el método a la acetina para glicerinas brutas o refinadas y el método al dicromato para aguas de sub-lejía y de saponificación.

EL METODO AL DICROMATO TAL COMO SE EMPLEA EN EL LABORATORIO DE CONTROL DE JABONERIA

50 grs. de agua glicerinosa exactamente pesados, se pasan a un matráz aforado de 500cc., lavando profusamente con unos 200cc. de agua destilada. Se lleva el contenido del matráz a débil alcalinidad frente al tornasol, se enrasa y se agita perfectamente. Se pipetean 25cc. de esta solución en un matráz aforado de 100cc. Se añade la papilla de CO_3Ag_2 recientemente precipitada (obtenida precipitando el CO_3Ag_2 de 140cc. de una solución al 0.5% de sulfato de plata, con 4.9 cc. sol. CO_3Na_2 N/1), dejando en contacto con agitación ocasional por 10 minutos y agregando un leve exceso de sol. sub-acetato de plomo (3-20 cc. según el caso), dejando en contacto por unos minutos. Diluir con agua a 100cc. y agregar 0.15cc. para compensar el volumen del precipitado. Mezclar perfectamente, filtrar por filtro plegado en un tubo de ensayo, despreciando los primeros 10cc. y volviendo a filtrar si el líquido no es claro y brillante. Sobre una porción del filtrado, ensayar si no da más precipitado con unas gotas de sub-acetato de plomo. Debe cuidarse de no agregar un marcado exceso de sub-acetato. Pipetear 25cc. del filtrado claro, en un matráz Erlenmeyer de 500cc. se añade 12 o más gotas de H_2SO_4 dil (1:4), para precipitar el pequeño exceso de plomo. Pipetear en el matráz, 25cc. de solución de dicromato de oxidación (74.564gr/lt.) y agregar 50cc. de H_2SO_4 al ½. Hervir suavemente sobre tela, por 15 minutos. Se deja enfriar y se agrega de una bureta, cm.^{3} a cm.^{3}, sol. de sulfato ferroso al 25% (cuyo valor en dicromato es conocido) hasta un exceso franco, frente al ferricianuro de potasio como indicador externo. Se anota el número de cm.^{3} de solución ferrosa gastados, valorando el exceso, con una solución de dicromato de valoración (7.4564 gr/lt.), utilizando el mismo indicador externo.

Del número de centímetros cúbicos consumidos, se calcula el porciento de glicerol, según la fórmula por todos conocida.

INCONVENIENTES DEL METODO DEL DICROMATO, APLICADO AL CONTROL CONTINUO DE FABRICACION

Si bien el método al dicromato, tal como se viene de describir, es un método exacto y razonablemente rápido, es sin embargo muy costoso. El elevado costo y cantidad de los diversos reactivos empleados (dicromato potásico puro, sulfato de plata, ácido sulfúrico puro, etc.) hacen de él, un método notablemente caro.

EL METODO SEMI-MICRO, COMO SUSTITUTO DEL METODO AL DICROMATO

Como regla general, siempre que las condiciones experimentales lo permitan, debe tenderse a sustituir los métodos recomendados normalmente para el análisis de los productos industriales, por otros menos costosos y algo más simplificados. Esta es una condición muy amenudo presentada por los métodos semi-micro. Sin lugar a dudas, ellos serán los métodos analíticos de futura aplicación en los **laboratorios** de control de fabricación, puesto que como la experiencia nos lo ha demostrado en múltiples oportunidades, estos métodos no exigen una técnica diferente a la empleada en los macro - métodos, e incluso son ejecutados sin dificultades por idóneos en la materia.

Se hicieron algunos intentos para transformar a la técnica de los métodos semi-micro, la determinación del glicerol por el método del dicromato. Los resultados obtenidos, como lo demuestra el ensayo de verificación, no pudieron ser más reconfortantes. La práctica diaria, reafirmó las ventajas del nuevo método.

CAPITULO SEGUNDO

METODO SEMI-MICRO PARA LA DETERMINACION DEL CLICEROL EN AGUAS GLICERINOSAS

BASE DEL METODO.

Es la misma que la expuesta al detallar el método al dicromato.

REACTIVOS QUE SE EMPLEAN.

1º — Solución de dicromato de "oxidación", con 7.4564 gr/lt.
2º — Solución de sulfato ferroso al 2.5%.
3º — Solución de $FeSO_4$ al 2.5%, cuyo valor en dicromato de "valoración", está perfectamente determinado. (1cc. es aproximadamente igual a 5cc. sol. dicrom. valorac.).
4º — Solución de dicromato de "valoración", con 0.74564 gr/lt.
5º — Solución de sub-acetato de plomo.
6º — Solución de Ag_2SO_4 al 5 por mil.
7º — Solución de CO_3Na_2 N/1.
8º — Solución de ferricianuro potásico al 0.1%.

Como se puede apreciar, los tres primeros reactivos, están diluidos 10 veces con respecto a los empleados en el método normal del dicromato. En los demás, si bien se mantiene su concentración, en cambio se emplean en cantidades 10 veces menores.

TECNICA DE LA DETERMINACION.

Se pesan exactamente en un pesafiltro o vasito tarado, 10cc. de la muestra de agua glicerinosa (nota 1), que se pasan, con repetidos lavados, a un matracito aforado de 100cc. Su contenido se lleva a débil alcalinidad frente al tornasol; se enrasa y se agita perfectamente. Con una pipeta aforada de 5 cc. se extrae una parte alícuota del líquido anterior, los que se vierten en un matráz aforado de 100cc. Se agrega la papilla de plata recientemente precipitada (obtenida a partir de 14cc. sol. SO_4Ag_2 al 5 por mil y 0.5cc. de CO_3Na_2 N/1, lavando tres veces por decantación) y se deja 10 minutos en contacto con agitación ocasional. A continuación se añaden de **0.3-2cc.** de sol. de sub-acetato de plomo y se agita. Después de unos minutos, se enrasa, se agita y se filtra por un filtro plegado, despreciando los primeros 10cc. Sobre una porción del filtrado claro, se comprueba si no da más precipitado por un ulterior agregado de sub-acetato plúmbico.

Se pipetean 25cc. del filtrado claro en un matráz Erlenmeyer de 500cc. y después de precipitar el exceso de plomo con unas gotas de H_2SO_4 al ¼, se pipetean 25cc. de solución de dicromato de "oxidación" (7.4564 gr/lt.). Se agregan 35cc. de H_2SO_4 al ½, lavando al mismo tiempo el cuello y las paredes del matráz, Se lleva ésta sobre la plancha caliente, manteniéndolo a suave ebullición, por exactamente 15 minutos. Se deja enfriar unos minutos, y se vierten de una bureta, cm.^{3} a cm.^{3}, solución de sulfato ferroso al 2.5%, hasta que una gota retirada con una varilla, dé reacción positiva (exceso de sal ferrosa), con el ferricianuro potásico de indicador externo (una gota sobre placa de porcelana). Se anota el número de cm.^{3} gastados. Se valora a continuación el exceso de sal ferrosa, con solución de dicromato de "valoración" (0.74564 gr/lt.) o sea de valor en dicromato igual a un décimo de la sol. de oxidación), empleando el mismo indicador externo, que entonces vira del azul a incoloro. Se anota el número de cm.^{3} gastados.

En función del número de cm^3. empleados se calcula el porciento de glicerol en la muestra analizada.

CALCULOS.

Sumando por un lado, dicromato total agregado sobre la toma alícuota sometida a la oxidación, y restando por otro, los cm.^{3} de sal ferrosa multiplicados por su factor (de este modo quedan expresados en cm.^{3} de solución de "valoración") o sea:

$$25cc + \frac{N^{o}cc.\ sol.\ \text{"valorac."}}{10} - \frac{N'cc.\ sal\ ferrosa \times Fact.}{10} = A\ cc.\ sol.\ \text{"oxidación"}$$

se halla el número de cm.³ A de solución oxidante, consumidos por la glicerina existente en la toma alícuota.

1 cc. sol. oxidac. equivale a 0.001 gr. de glicerol puro

A cc. " " corresponderán 0.001 x A = B grs. glicerol puro.

Teniendo en cuenta las diluciones efectuadas, si se multiplica por 80, se tiene el glicerol correspondiente a la toma de ensayo.

B grs. glicerol x 80 = Glicerol en 10 grs. (T. E.)

x " " estarán en 100 grs. de la muestra en examen.

x = % de glicerol en la muestra analizada.

Nota 1. — Se recomienda pipetear 10cc. de la muestra de agua glicerinosa en examen, a fin de que el operador, sólo deba ajustar la pesada, en los milígramos. De este modo, se ahorra tiempo.

COMPARACION DE LAS CANTIDADES DE REACTIVOS EMPLEADAS EN AMBOS METODOS

Reactivos	Mét. Dicromato normal	Mét. Semi - micro
Sulfato de plata	140cc. sol. 5 gr/lt.	14cc. sol. 5 gr/lt.
CO_3Na_2 N/1	4.9 cc.	0.5 cc.
Sub-acetato plomo	3-20 cc.	0.3-2cc.
Sol. Dicromato "oxidación"	25cc. sol. 74.564 gr/lt.	25cc. sol. 7.4564 gr/lt.
Sol. SO_4Fe	cantidad variable de sol. al 25%	Cantidad similar de sol. al 2.5%
H_2 SO_4 al ½	50 cc.	35cc.
Sol. ferricianuro	——	——

Con la cantidad de reactivos empleada en una sola determinación por el método normal, pueden hacerse 10 determinaciones por el método semi-micro.

VERIFICACION DEL METODO SEMI-MICRO.

Una serie de muestras, analizadas por ambos métodos, arrojaron los siguientes resultados:

MUESTRA DE	METODO SEMI-MICRO	METODO NORMAL
Aguas dulces		
1er. Reactivo	12.4 %	12.4 %
1er. Reactivo	12.1 %	12.3 %
Idem otro operador	12.1 %	12.3 %
2º Reactivo	4.1 %	4.5 %
Aguas de sub-lejía		
1ª Cortada	10.0 %	9.6 %
Cortada fuerte	3.8 %	3.7 %
Asiento	0.9 %	1.1 %

Este método ha sido adoptado como "standard" en el control de aguas glicerinosas en Jabonería, y la aplicación continuada durante meses, ha confirmado plenamente los resultados que podían esperarse después de la verificación del método semi-micro, propuesto.

CONCLUSIONES FINALES.

El método semi-micro ensayado, da buenos resultados y constituye un procedimiento conveniente para el control de las aguas glicerinosas producidas en fábrica.

Permite hallar resultados similares a los obtenidos por el Método al Dicromato, con una economía considerable de reactivos.

Reúne las condiciones esenciales de todo método de control de elaboración: es de rápida ejecución; requiere menos material que el método normal y puede ser llevado a cabo, sin dificultades, por un idóneo.