

DETERMINACIÓN DE PESOS MOLECULARES DE LOS ÁCIDOS HÚMICOS POR CRIOSCOPIA EN FASE ESTACIONARIA

A. Bacardit⁽¹⁾, J. Jorge⁽²⁾, J. Bou⁽³⁾, L. Ollé⁽¹⁾

(1)A3 Chair in Leather Innovation. Igualada School of Engineering (EEI). Universitat Politècnica de Catalunya (UPC). Plaça del Rei, 15. 08700 – Igualada (Spain)

(2)Manresa Technical Engineering School (EPSEM). Universitat Politècnica de Catalunya (UPC). Av. De les Basses 61. 08240 – Manresa (Spain)

(3)Barcelona School of Industrial Engineering (ETSEIB). Universitat Politècnica de Catalunya (UPC). Avda. Diagonal, 647. 08028 – Barcelona (Spain)

Corresponding author: anna.bacardit@eei.upc.edu

Abstract:

En este trabajo se estudian los pesos moleculares de los ácidos húmicos para determinar su capacidad para penetrar dentro de la piel y su posterior unión química entre fibras. La determinación del peso molecular se ha realizado por crioscopia en fase estacionaria en atmósfera de nitrógeno. Según el estudio realizado, los ácidos húmicos naturales son los que presentan un peso molecular más pequeño. Los ácidos húmicos regenerados y los sulfonados presentan un peso molecular más elevado pero aún suficiente para poder penetrar entre las fibras de colágeno.

1 Introducción

Se han llevado a cabo diversos estudios en los últimos años con el objetivo de desarrollar nuevos productos de curtición capaces de reemplazar parcial o totalmente las sales de cromo (III) y los extractos vegetales. 1-14 De acuerdo con la investigación mencionada anteriormente, en estudios anteriores se estudió la posibilidad de utilizar los derivados húmicos como agentes de curtición y recurtición. Dichos derivados, obtenidos a partir de una materia prima que se puede encontrar fácilmente en España, como los carbones y lignitos, los cuales se utilizan principalmente como combustible y muy de vez en cuando como ácidos húmicos. El uso de tales derivados en la curtición podría aumentar considerablemente el valor de estos productos. Además, su uso podría causar un impacto ambiental bajo 15-17. En este trabajo se estudian los pesos moleculares de los ácidos húmicos para determinar su capacidad para penetrar dentro de la piel y su posterior unión química entre fibras.

Al tratarse de compuestos no homogéneos, los valores de peso molecular que se obtienen en los ácidos húmicos son siempre promedio de la distribución de las masas moleculares de la muestra. En este sentido, hemos separado

fracciones distintas de ácidos húmicos: ácidos húmicos naturales (AHN), ácidos húmicos regenerados (AHR) y ácidos húmicos sulfonados (AHS).

La determinación del peso molecular se ha realizado por crioscopia en fase estacionaria en atmósfera de nitrógeno por su rapidez y facilidad de manipulación, dando valores comprendidos entre 1000 y 4600 dependiendo del tipo y procedencia. El método crioscópico mide la actividad del disolvente en la disolución, en relación con la actividad del disolvente puro.

La parte teórica del método de crioscopia en fase estacionaria, empieza al observar la curva de enfriamiento de la Figura 1.

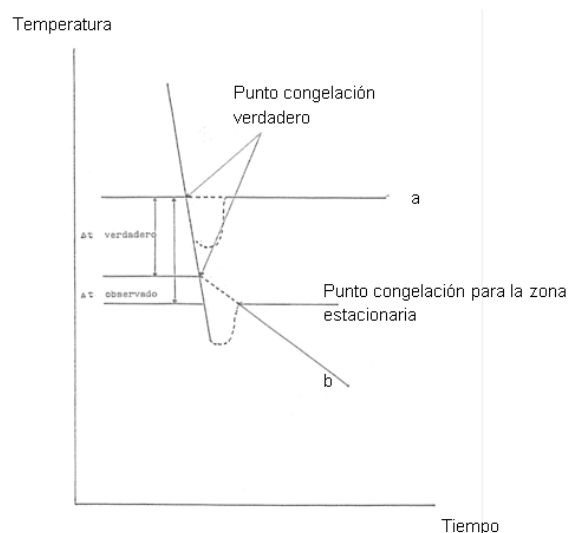


Fig. 1 Curvas de enfriamiento

Tal y como se puede observar en la figura, la temperatura de la solución, inicialmente por encima del punto de congelación, desciende a una velocidad lo más constante y lenta posible. Se observa que la temperatura desciende por debajo del punto esperado. En este sobreenfriamiento se inicia la cristalización y posteriormente, la temperatura asciende con bastante rapidez hasta un máximo y luego

vuelve a descender lentamente. Este método de la zona estacionaria toma la temperatura máxima después de la cristalización como punto de congelación, en lugar del valor extrapolado que sería el verdadero. Una condición muy importante es regular la velocidad de enfriamiento y el grado de sobreenfriamiento constante, y el mínimo error cometido al tomar como punto de congelación el máximo de la curva, en lugar del extrapolado, queda incluido en el porcentaje de errores del método en sí, al hacer la prueba en blanco.

Para determinar la masa molecular del soluto es necesario conocer su fracción molar. El problema para el tratamiento teórico es calcular la fracción molar de la muestra a partir de la actividad del disolvente en la disolución. La ley de Raoult se formula así: la actividad del disolvente viene dada en una primera aproximación, por la fracción molar del disolvente; todos los términos del coeficiente de actividad que cambian cuando cambia la naturaleza de la muestra se pueden relegar a términos de orden cuadrático o más alto en la fracción molar; el problema es expresar la actividad como una función de la fracción molar y entonces separar el término lineal de los términos de grado superior.

El método crioscópico asigna al disolvente puro una actividad y cuando la muestra se añade al disolvente, la actividad del disolvente en la solución disminuye. Este método mide el cambio en la temperatura necesario para llevar la actividad del disolvente en la fase pura a igualdad con la actividad del disolvente en la solución que se está midiendo.

Lewis y Randall dan la siguiente ecuación para las medidas crioscópicas:

$$\ln a = \frac{\Delta H}{RT_0^2} (T_0 - T) \left[1 + \left(\frac{1}{T_0} - \frac{\Delta C_p}{2\Delta H} \right) (T_0 - T) + \left(\frac{1}{T_0^2} - \frac{2\Delta C_p}{3T_0\Delta H} \right) (T_0 - T)^2 \right]$$

Siendo:

a = actividad

ΔH = calor de solidificación

R = constante de los gases

T_0 = temperatura de congelación del disolvente puro

T = temperatura de congelación del disolvente en la disolución

C_p = capacidad calorífica a presión constante

ΔC_p = diferencia entre las capacidades caloríficas del disolvente en la solución y del disolvente puro.

Sustituyendo la actividad *a* por el producto del coeficiente de actividad y la fracción molar y mediante un extenso desarrollo matemático, se llega a una expresión de la masa molecular del soluto, que en la dilución límite, el peso del soluto y el descenso crioscópico se aproximan a cero, y se convierte en la expresión tradicional:

$$M = K \frac{1000 \cdot W}{t \cdot w}$$

Siendo:

M = masa molecular

K = constante crioscópica del disolvente

W = peso de soluto

t = descenso crioscópico

w = peso de disolvente

Con esta expresión, la crioscopía se basa en la medida del descenso del punto de congelación de un disolvente, que se origina por la adición de la muestra.

La crioscopía utiliza los siguientes métodos de medida del punto de congelación: el de la curva de enfriamiento, el de la curva de calentamiento, el de la zona estacionaria y el del equilibrio.

El método que se ha utilizado en este trabajo, el de la zona estacionaria, mide la temperatura a la que el calor desprendido por cristalización de una disolución sobre enfriada, es contrarrestada exactamente por el calor que se pierde del sistema. La medida empieza según el procedimiento de la curva de enfriamiento, es decir, la solución está inicialmente por encima de su punto de congelación y se empieza a enfriar a velocidad lenta y constante, la temperatura baja por debajo de su punto de congelación y entonces, ya sea por siembra o espontáneamente, se inicia la cristalización de esta solución sobreenfriada; después la temperatura sube bruscamente hasta un máximo y después vuelve a descender de nuevo lentamente. El método empleado (fase estacionaria) toma como valor la temperatura máxima observada después de la cristalización. Para que este método sea aplicable, es necesario que siempre haya el mismo porcentaje de disolvente congelado, siempre que se alcance el máximo de la curva de enfriamiento. Esto se regula manteniendo una velocidad de enfriamiento y un grado de sobreenfriamiento constantes. El error cometido al tomar el valor de la temperatura del máximo se corrige ampliamente por normalización y calibrado del método.

Este método se usa tradicionalmente para las determinaciones crioscópicas por las ventajas que presenta respecto a los otros métodos crioscópicos: rapidez, facilidad de manipulación y además no es necesario trazar la gráfica de temperaturas en función del tiempo para cada congelación.

Como ya se ha indicado anteriormente, el valor que se obtiene es el valor de la masa molecular lineal media, es decir, en una mezcla se define como la masa molecular calculada promediando las masas moleculares de las fracciones molares individuales que son homogéneas respecto de la masa molecular. Es decir, que no es más que la media aritmética.

A pesar de su facilidad de manipulación y su rapidez, existen una serie de limitaciones que restringen este método:

i) La solubilidad de la muestra, la cual debe ser soluble por encima y por debajo del punto de congelación para el disolvente escogido. Cuando se trata de una muestra pura, no es un gran problema porque al sobrepasar la solubilidad se observa que el punto de congelación ya no varía, pero cuando se trata de una mezcla puede ocurrir que se sobrepase el límite de solubilidad de uno de los componentes y esto no es detectable con seguridad por las medidas, siendo erróneas.

ii) La muestra no debe formar una solución sólida con el disolvente; la solución sólida se forma cuando la muestra es soluble en la fase sólida y se distribuye entre ésta y la fase líquida.

iii) El disolvente no debe tener una fase de transición sólido-sólido dentro o cerca de la zona de descensos crioscópicos que se van a medir. Esta interferencia impide apreciar el punto de congelación verdadero de las disoluciones cuyas temperaturas están en la zona de la temperatura de transición sólida, obteniéndose valores erróneos de la constante crioscópica a partir de los datos de estas disoluciones.

iv) La muestra no debe experimentar asociaciones en el seno de la disolución, ya sean con el disolvente o de la muestra entre sí; cuando es con el disolvente se obtienen mayores valores de la constante crioscópica y menores valores de peso molecular. Para evitar las medidas erróneas y obtener los valores de la constante crioscópica y de la masa molecular, se realiza una extrapolación a dilución infinita, donde prácticamente no hay ninguna molécula de soluto y se considera que el fenómeno de asociación no existe; cuando es con la muestra entre sí, se forman agregados

moleculares que actúan como partículas individuales. La asociación molecular se da sobre todo en muestras que tienen grupos –OH, a través de puentes de hidrógeno. La interferencia producida por asociación en las determinaciones de pesos moleculares, se ha demostrado solamente para algunos fenoles y ácidos. Puede ser difícil distinguir entre asociación y efecto de solución sólida, ya que tienen efectos similares en las medidas del peso molecular. Se pueden detectar comparando los resultados obtenidos en un disolvente polar y en otro no polar. Es de suponer que los enlaces por puente de hidrógeno persistirán más en uno que en otro, haciendo una dilución a infinito, se consigue obtener un valor libre de interferencia por asociación.

v) La magnitud del peso molecular; las mejores medidas se obtienen para sustancias con peso molecular hasta 1000 y que no excedan mucho de 3000, ya que la influencia de las moléculas de peso pequeño en el valor promedio total es más sensible a mayor magnitud de la masa molecular de los componentes superiores.

vi) El calor de fusión del disolvente no tiene que ser demasiado bajo; los disolventes con bajo calor de fusión suelen tener una constante crioscópica alta, por lo tanto se obtienen grandes descensos del punto de congelación, obteniéndose grandes errores en las medidas, ya que cuanto más bajo es el calor de fusión del disolvente, más difícil es mantener y controlar el intercambio calorífico entre el tubo crioscópico y la cámara fría.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Material

El disolvente crioscópico utilizado es el Sulfolano (tetrametilen-sulfona); por las características y los valores de sus constantes físicas, es el más idóneo según el estudio comparativo realizado por Durwell y Langford.

Los valores más interesantes de sus constantes físicas son:

-constante dieléctrica a 30°	44
-punto de fusión	28 °C
-punto de ebullición(760 mm)	285 °C
-calor de fusión	2,73
0,03 cal/g.	
-constante crioscópica	66,2
0,6 °C/ mol	

Esto hace recomendable su utilización como disolvente crioscópico para los ácidos húmicos.

Un inconveniente para la determinación de pesos moleculares son las posibles asociaciones del soluto con el disolvente; Durwell y Langford, estudiaron el comportamiento del ácido acético, metanol y agua con el sulfolano, y encontraron que por encima de concentraciones de 0.01-0.1 molar, el ácido acético se comporta como monómero, el metanol muestra alguna asociación y el agua se encuentra como dímero. Dado que los ácidos húmicos tienen carácter ácido y una mayor similitud con el ácido acético que con el metanol y el agua, es de suponer lógicamente, que se comportaran de modo parecido, salvando las distancias de comportamiento debido a su estructura molecular compleja respecto a una estructura tan simple como la del ácido acético.

La presencia de agua en el disolvente o en la muestra es una de las peores interferencias en crioscopia; del sulfolano es fácil su eliminación, dada la diferencia de puntos de ebullición entre el sulfolano y el agua. La influencia que tiene el agua sobre los descensos crioscópicos, aumentándolos y dando masas moleculares mucho más pequeñas. Para ello, el sulfolano que empleamos lo sometemos a una bidestilación, para asegurar su pureza.

La constante crioscópica del sulfolano no varía con la concentración, a diferencia de otros disolventes crioscópicos. Además tiene un valor alto de su constante crioscópica, lo que hace a las disoluciones de sulfolano más sensibles a la variación del punto de congelación al variar la concentración de soluto. La zona de 28°C en el punto de congelación, permite un control del ensayo preciso y cómodo. La solubilidad de los ácidos húmicos en el sulfolano es buena. Hay que tener en cuenta la fuerte higroscopicidad del sulfolano, lo que nos obliga a manejarlo siempre en corriente de nitrógeno.

Los ácidos húmicos utilizados para la determinación del peso molecular, se subdividen en tres tipos: ácidos húmicos naturales, extraídos directamente de lignitos bajos de Meirama; ácidos húmicos regenerados, obtenidos por oxidación de carbones con aire; y los ácidos húmicos sulfonados, obtenidos de la sulfonación de ácidos húmicos naturales.

2.2. Método experimental

Se utilizó el aparato crioscópico que se observa en la Figura 2.

El método operatorio comprende dos etapas:

1ª Etapa: Primero se localiza el punto de congelación del sulfolano puro con el termómetro diferencial que se dispone y con el montaje. Con ello se obtiene un punto que sirva de referencia para calcular los descensos crioscópicos. Se coloca el tubo crioscópico y desaloja el aire con una corriente de nitrógeno, se pone el sistema de agitación y el termómetro comprobando que éste no toque a las paredes, se introduce el sulfolano calentado previamente, la agitación se pone en marcha cuando la temperatura está unos 6°C por encima del punto de congelación; cuando la temperatura del sulfolano está a unos 2°C por encima del punto de congelación, se coloca el baño a unos 4°C por debajo del punto de congelación, de modo que la velocidad de enfriamiento sea aproximadamente de 0,2°C/min. Cuando se ha terminado la congelación se observa la temperatura máxima alcanzada. También se toma lectura cada 30 segundos. Con estos valores obtenemos las gráficas (Fig.3, Fig.4 and Fig.5). Variando la temperatura del baño frío podemos fundir de nuevo el sulfolano y volver a repetir las medidas las veces deseadas.

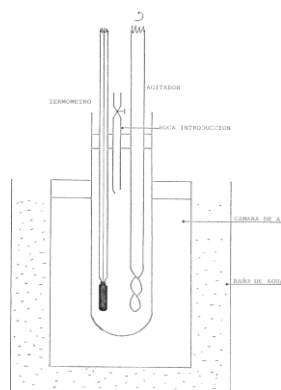


Fig. 2. Esquema del aparato crioscópico

2ª Etapa: se preparan las disoluciones de ácidos húmicos para medir los descensos crioscópicos. Lo primero es eliminar la humedad que contienen los ácidos húmicos para evitar las interferencias explicadas anteriormente; para ello se dejan durante 40 horas en un desecador a 38-40 °C. Posteriormente, se dejan enfriar hasta temperatura ambiente y finalmente se pesa en atmósfera seca (1 g aproximadamente) y se introducen en un erlenmeyer con tapón

hermético. A continuación se añade el sulfolano (100 g aproximadamente) en el recipiente previamente tarado, después se pesa el conjunto y por diferencia conocemos exactamente el peso de disolvente. Se prepara a parte una mezcla de acetona/agua 3/1 y se añade a la disolución a razón de 70 cc de la mezcla por cada gramo de ácidos húmicos y se

agita todo durante 12 horas. Al cabo de este tiempo los ácidos húmicos forman una solución homogénea. Se pasa entonces a eliminar de esta solución la acetona con ligero vacío y el agua por destilación, calentando sin pasar de 50-60 °C y a vacío

elevado para evitar que ocurran cambios químicos en la molécula de los ácidos húmicos. Al finalizar la destilación se pasa corriente de nitrógeno seco a la disolución exenta de agua y se pasa al tubo crioscópico para realizar el ensayo. Las condiciones son las mismas que las indicadas para el disolvente puro.

3. RESULTADOS

En las Fig.3, Fig.4 and Fig.5 se representa gráficamente el incremento de la temperatura crioscópica, con su correspondiente ampliación de la zona estacionaria, para cada una de las tres muestras de A.H.N., A.H.R. y A.H.S.

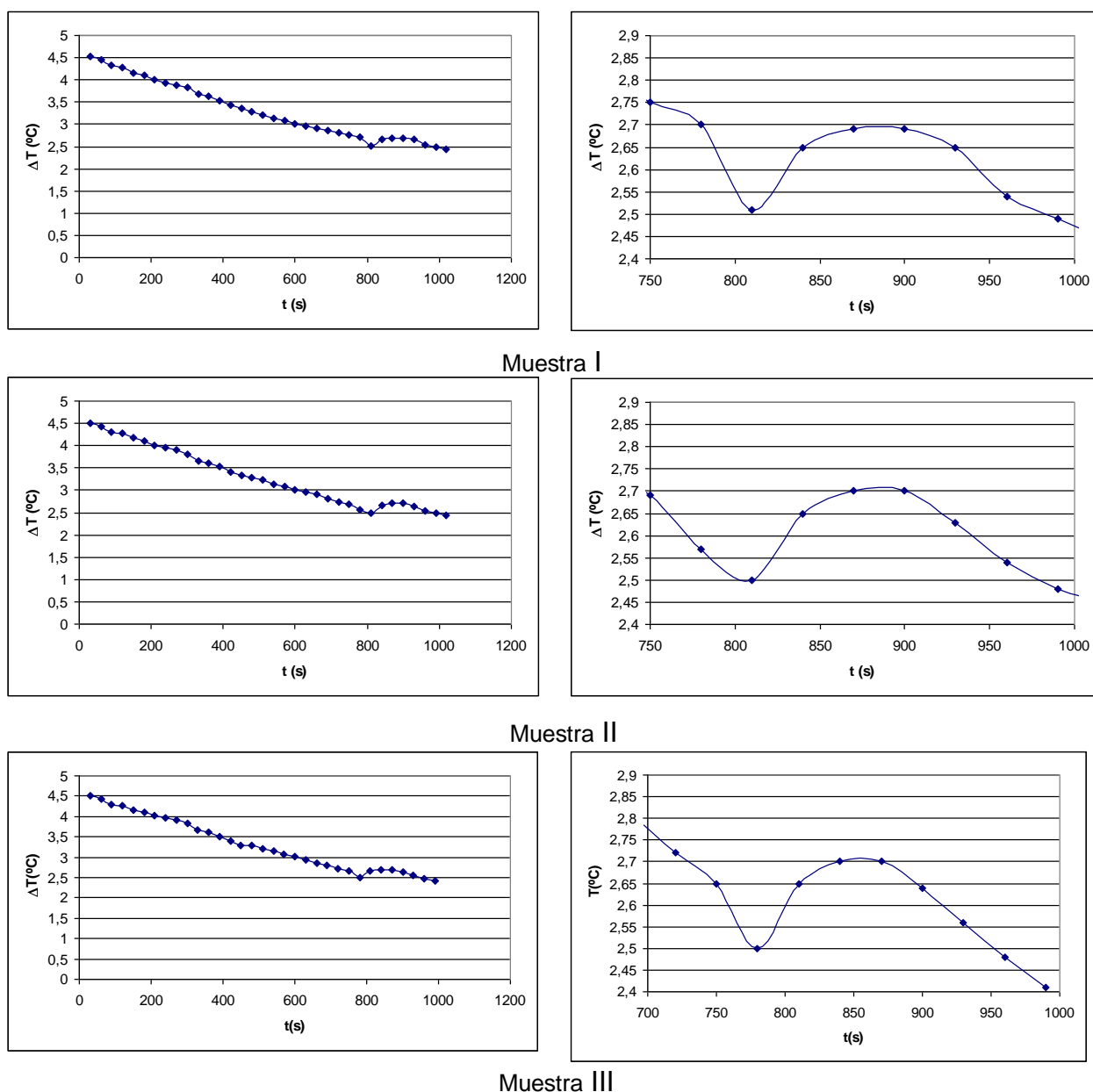


Fig. 3. Incremento de la temperatura crioscópica y ampliación de la zona estacionaria de las muestras de A.H.N.

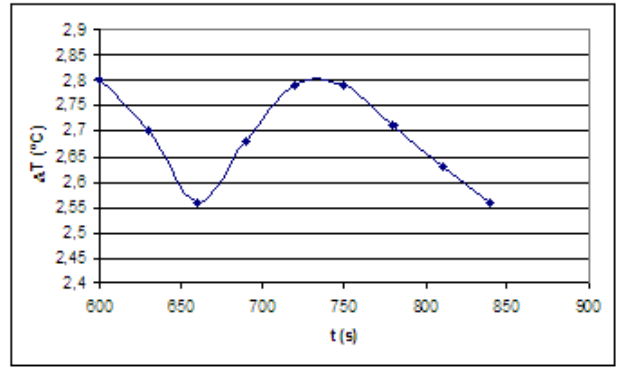
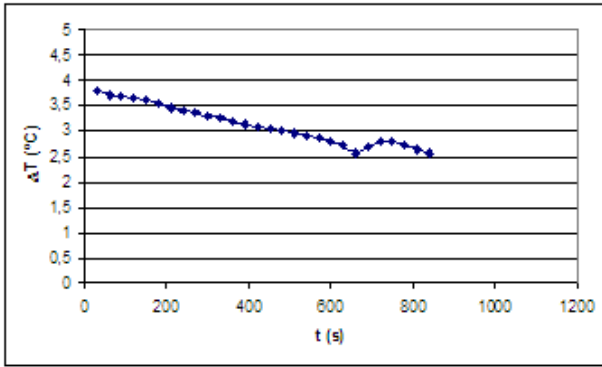
evolution **loves** creation

In 1912, we created the first synthetic tanning agent and have since evolved over the past 100 years. Basyntan® DLX-N & Basyntan® IS, our latest generation of Sulfone-based tanning agents not only improves fullness, softness and fastness, but also does not impart formaldehyde to leathers. Evolution that leads to the creation of possibilities? It's because at BASF, we create chemistry.

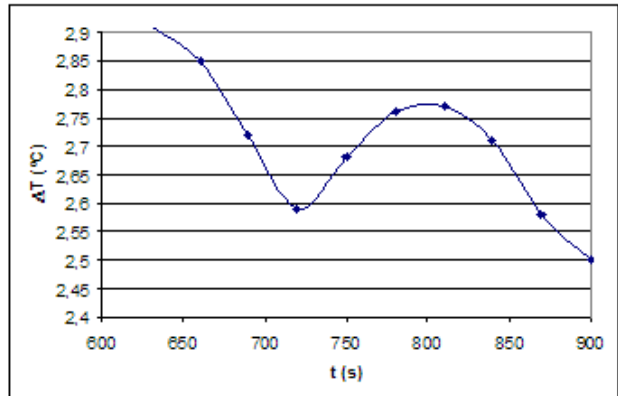
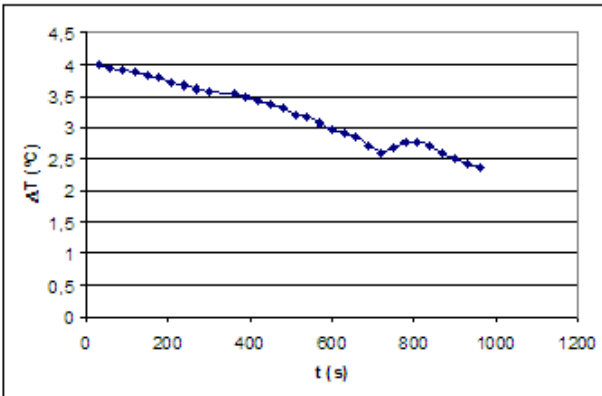
www.basf.com/leather



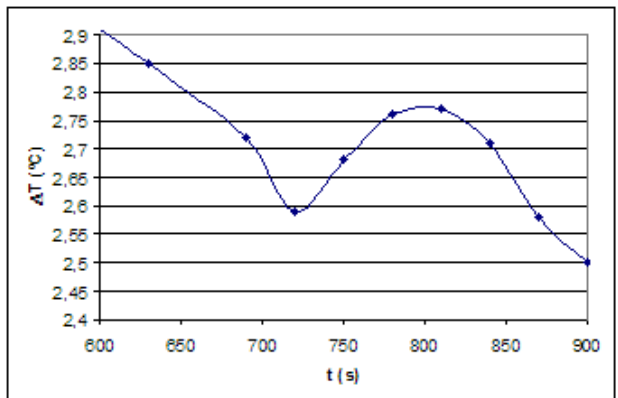
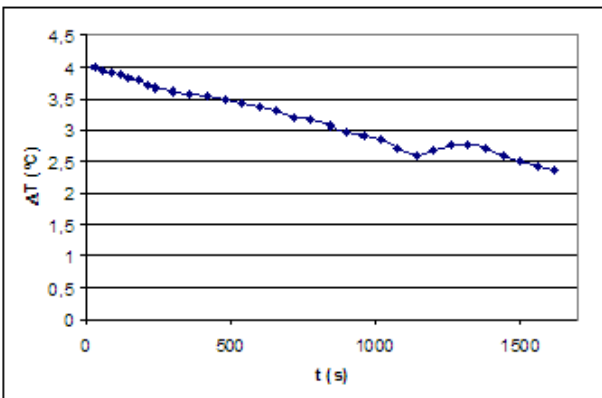
BASF
The Chemical Company



Muestra I

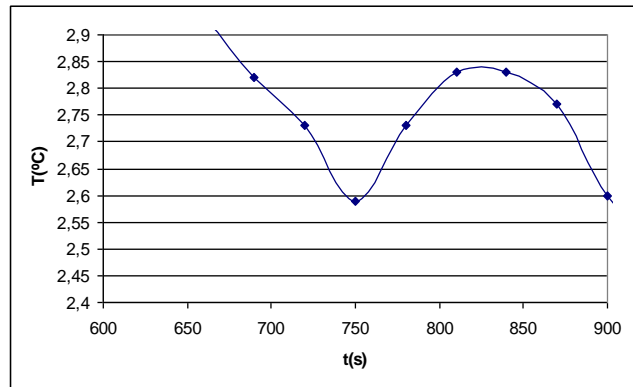
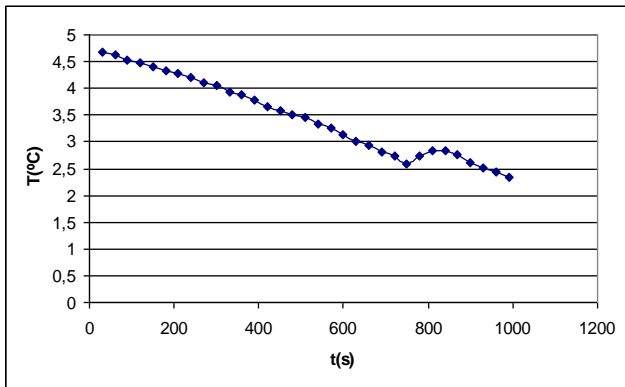


Muestra II

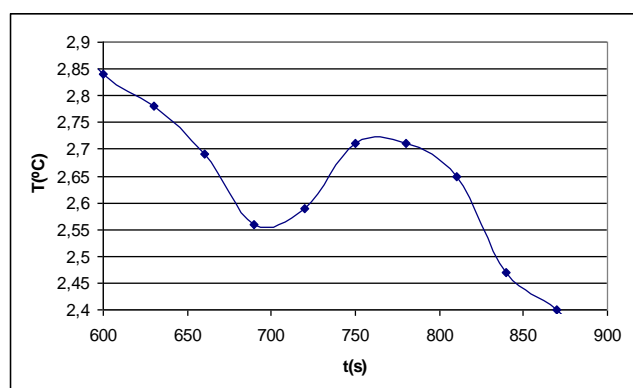
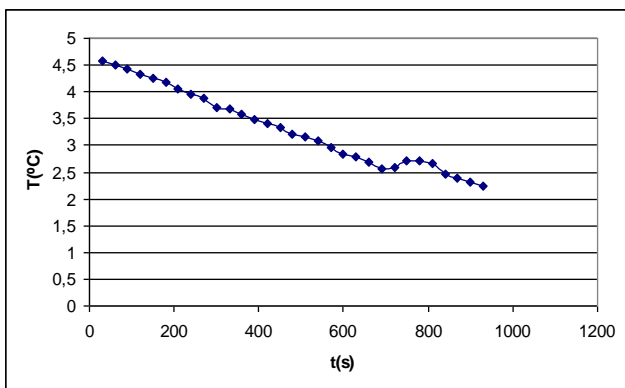


Muestra III

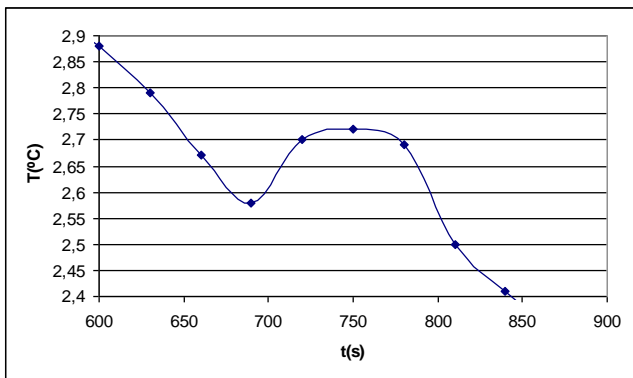
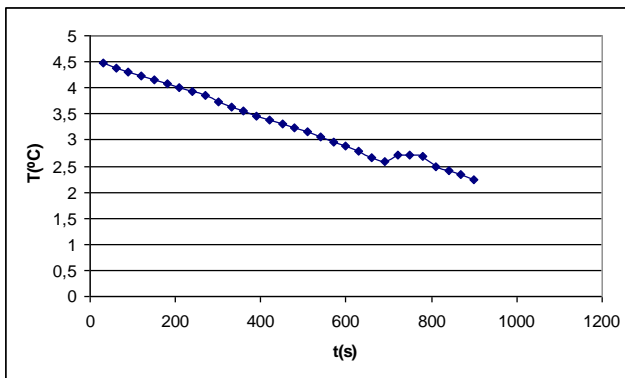
Fig. 4. Incremento de la temperatura crioscópica y ampliación de la zona estacionaria de las muestras de A.H.R.



Muestra I



Muestra II



Muestra

Fig. 5 Aumento de la temperatura crioscópica y expansión de la muestras en la fase estacionaria de SHA.

La representación gráfica de los valores del sulfolano como blanco, son las siguientes:

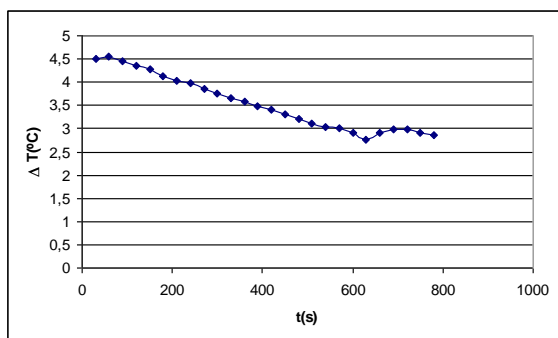
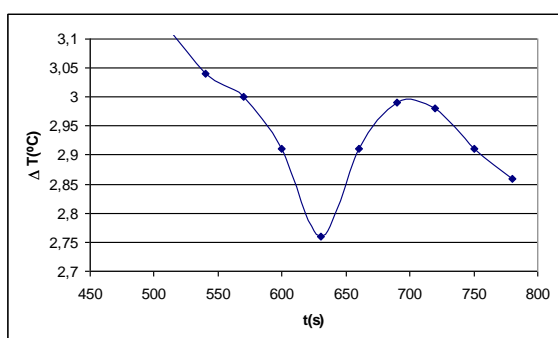


Fig. 6. Incremento de la temperatura crioscópica y ampliación de la zona estacionaria de la muestra de sulfolano



A continuación, en la Tabla I, se presentan los pesos moleculares obtenidos.

TIPO	g. ácido húmico /100g sulfolano	Peso molecular
A.H.N. Muestra I	1.0298	2309.2
A.H.N. Muestra II	0.9971	2314.3
A.H.N. Muestra III	1.0117	2316.1
A.H.R. Muestra I	1.0048	3692.6
A.H.R. Muestra II	1.0745	3645.0
A.H.R. Muestra III	0.9992	3888.1
A.H.S. Muestra I	1.0212	3937.7
A.H.S. Muestra II	1.0409	3445.4
A.H.S. Muestra III	0.9897	3639.9

Tabla I. Pesos moleculares de los ácidos húmicos analizados

Tal y como se puede observar en las gráficas obtenidas y en la tabla, los ácidos húmicos naturales son los que presentan un peso molecular más pequeño. Los ácidos húmicos regenerados y los sulfonados presentan un peso molecular más elevado pero aún suficiente para poder penetrar entre las fibras del colágeno.

4. CONCLUSIONES

- El método empleado es un método fácil, reproducible y económico.
- Los valores obtenidos de los pesos moleculares de los tres tipos de ácido húmico analizados son suficientes para penetrar entre fibras y unirse químicamente con ellas, es decir, tienen capacidad curtiende.
- Los ácidos húmicos naturales presentan un peso molecular más pequeño.
- Los ácidos húmicos regenerados, debido a su procedencia de hidrólisis de huminas y bitúmenes, presentan un peso molecular más alto que los naturales, pero aún suficiente para su penetración entre fibras (situándose en la parte alta del intervalo de pesos moleculares válidos).
- Los ácidos húmicos sulfonados, al contener grupos sulfonados, presentan pesos moleculares similares a los ácidos húmicos regenerados, muy probablemente por unión entre moléculas.

5. REFERENCIAS

1. www.fao.com
2. Ollé L. Técnicas especiales de curtidos, EEI-UPC , 2002
3. Morera J.M., Química Técnica de Curtición, EUETII-ESAI, Igualada, 2000.
4. Heidemann E., Fundamentals of Leather Manufacturing, Ed. Roether K.G, Darmstadt, 1993.
5. Kellert,HJ and Trommer, B., Comparison of tanning methods from an Ecological view-point (part 1); *Leather*, 201, 37 (1999).
6. Bi Shi et al., Chemical modification of vegetable extracts and applications of the products in combination tannages. Proceedings XXVI IULTCS congress . Capetown (2001)
7. Saddintong M., The development of wet white technology. *World Leather* 14 (1), 38 (2001).
8. Gangopadhyay S. et al., Chrome-free tannage by sequential treatment with Synthetic resins and aluminium or titanium. *JSLTC*, 84, 88 (2000).
9. Ciambelli P. et al., Applicazione di zeolite sintetiche nei processi conciari. *CPMC*, 76, 199 (2000).
10. Shan ZH. and Shi B., Combination tannage of modified valonea extract and non-chrome metals ions. *Linchan Huaxue Yu Gongye*, 20 (2), 5 (2000)
11. Covington AD. At al., An investigation of titanium (III) as a tanning agents. Proceedings XXIV IULTCS congress p.548, London (1997).
12. Gaidan C., Contributions to the investigations of ions behaviours as tanning Material. Proceedings XXIV IULTCS congres p. 239. London (1997)
13. Morera JM. et al., Vegetable-zinc combination tannage on lambskin. *JSLTC* 80, 120 (1997).
14. Funchs K. et al., Silicon dioxide: environmentally friendly alternative for wet White manufacture. *JALCA* 90, 164 (1995).
15. Bacardit A.et al. Determination of functional groups of humic derivates as tanning-retanning agents. *JSLTC* (2011) 95, 259 (2011).
16. Determination of penetration and fixation curves of leather using humic derivatives
17. Bacardit A. et al. Humic acid derivatives as tanning and retanning agents.*JSLTC* (2012) 96, 64