

DETERMINACION QUELATOMETRICA  
DE SECANTES EN MEDIO NO ACUOSO \*

Dr. G. M. Schulz\*\*

Dr. J. B. Viegas\*\*\*

Dr. H. L. Fasoli\*\*\*

Dr. H. A. Haas\*\*\*\*

- \* Trabajo presentado al XI Simposio de Alterabilidad de Materiales (Pinturas), LEMIT, La Plata, Nov. 1971.
- \*\* Miltonia S.R.L.
- \*\*\* Cátedra Química Analítica, Facultad de Ingeniería, UBA.
- \*\*\*\* Pinturas Lusol, S.C.A.

---

## INTRODUCCION

---

En diversas industrias los secantes tienen aplicación como catalizadores o aceleradores de la polimerización oxidativa de materiales sujetos a la misma. Se utilizan corrientemente jabones de cobalto, plomo, manganeso, calcio, hierro y cinc, y en muchas aplicaciones los de cobre y bario.

Estos jabones se obtienen generalmente utilizando ácidos como el nafténico, 2-etil hexoico, versático, abiético, ácidos grasos, etc., y se presentan en forma de soluciones de distinto contenido en metal, en hidrocarburos, generalmente alifáticos.

El empleo tecnológico y el valor de estos materiales resultan función del contenido en metal, por lo que interesa su determinación en forma sencilla, rápida y segura.

El presente trabajo tiene por objeto presentar una mejora en ciertos métodos de valoración actuales.

Hasta 1958, cuando Lucchesi publicó su trabajo "Determination of the metal content of paint dryers", los métodos analíticos utilizados eran los clásicos para cada catión, previa etapa de eliminación de materia orgánica, con los inconvenientes propios de tales técnicas.

La técnica de Lucchesi consiste en la valoración complejométrica de la muestra en forma directa, pero al trabajar con una mezcla de benceno-etanol, la titulación se efectúa en solución turbia lo que es un inconveniente en la apreciación del punto final.

En el presente trabajo se ha encontrado una forma de evitar estos inconvenientes y a la vez se ha ampliado el alcance del método a un número mayor de cationes.

---

## PARTE EXPERIMENTAL

---

Se tuvo que encontrar una mezcla de solventes en la

T A B L A I

INVESTIGACION DE LOS SISTEMAS DE SOLVENTES MISCIBLES CON LA MUESTRA Y LAS SOLUCIONES DE LOS REACTIVOS

Se requiere un solvente:

- 1) Que disuelva la muestra.
- 2) Que disuelva agua en cantidad suficiente como para permitir la titulación con soluciones de EDTA y ZnCl<sub>2</sub>.
- 3) Que permita percibir el punto final por viraje del indicador.

Naftenato u octoato (g)	Tolueno (cm <sup>3</sup> )	Benceno (cm <sup>3</sup> )	Metilglicol (cm <sup>3</sup> )	Etanol (cm <sup>3</sup> )	Isopropanol (cm <sup>3</sup> )	Sol. EDTA 0,1 M (cm <sup>3</sup> )	Solución buffer (cm <sup>3</sup> )	Solución Zn Cl <sub>2</sub> (cm <sup>3</sup> )	Observaciones
Ca/0,2	7,5	-	50	-	-	40	10	a PF	No cumple punto 2
Ca/0,1	-	-	50	-	-	40	-	-	No cumple punto 2
Se efectuaron varios ensayos con el agregado de otros solventes a la solución turbia producida en el ensayo anterior y se verificó que el etanol permite cumplir con el punto 2.									
Ca/0,2	-	-	50	60	-	40	10	a PF	Cumple punto 2
Se verifican idénticos resultados con algunos octoatos y naftenatos; con otros, como el de manganeso o de hierro se observa:									
Mn/0,2	-	-	50	60	-	40	10	a PF	No cumple punto 1
Se trata de disolver la muestra previamente, con otros solventes:									
Mn/0,2	2	-	50	60	-	40	10	a PF	No cumple puntos 1 y 2
Mn/0,2	-	2	50	60	-	40	10	a PF	No cumple puntos 1 y 2

Se trata de disolver la muestra previamente, con otros solventes:

Mn/0,2	2	-	50	60	-	40	10	a PF	No cumple puntos 1 y 2
Mn/0,2	-	2	50	60	-	40	10	a PF	No cumple puntos 1 y 2

Se repitieron las dos últimas técnicas utilizando 1,0 y 0,5 cm<sup>3</sup> de tolueno y benceno, obteniéndose idénticos resultados. Se duplicaron luego las concentraciones de EDTA y de ZnCl<sub>2</sub> por suponer exceso de agua en el sistema ternario.

Mn/0,2	-	1	50	60	-	0,02 M	20	10	a PF	Cumple puntos 1, 2 y 3
--------	---	---	----	----	---	--------	----	----	------	------------------------

Se observan idénticos resultados con octoatos y naftenatos de: Cu, Co, Zn, Al.

Turbidez apreciable con naftenato y octoato de calcio.

Ligera turbidez con los naftenatos y octoatos de: Fe, Pb y Ba.

Se efectúan ensayos con otros solventes y se sustituye finalmente el etanol por isopropanol.

Ca/0,2	-	1	50	-	60	20	10	a PF	Cumple parcialmente puntos 1, 2 y 3
Fe/0,2	-	1	50	-	60	20	10	a PF	Cumple parcialmente puntos 1, 2 y 3

Se efectúan las mismas determinaciones con todos los naftenatos u octoatos, pero sustituyendo las concentraciones de EDTA y de ZnCl<sub>2</sub> 0,02 M, por 0,015 M, lográndose idénticos resultados.

Se trata de eliminar la turbidez de las sales de Ca, Fe, Ba y Pb, para lo cual se verifica la conveniencia de agregar primero el isopropanol que el metilglicol.

			Isopropanol	Metilglicol	EDTA 0,015 M	Zn Cl <sub>2</sub> 0,015M		
Zn-Co	-	1	60	-	20	10	a PF	Cumple puntos 1, 2 y 3
Al-Cu	-	1	60	-	20	10	a PF	Cumple puntos 1, 2 y 3
Mn	-	1	60	-	20	10	a PF	Cumple puntos 1, 2 y 3
Ca-Pb	-	1	60	-	20	10	a PF	Cumple puntos 1, 2 y 3
Ba-Fe	-	1	60	-	20	10	a PF	Cumple puntos 1, 2 y 3

TABLA 11  
RESULTADOS OBTENIDOS

Catión	Volumetría EDTA				Promedio	Método de contraste	Error %
Hierro.....	3,53	3,32	3,56	3,54	3,44	3,60	3,3
Cobre.....	6,28	6,14	6,39	6,23	6,21	6,16	2,3
Cobalto.....	4,06	4,12	4,00	4,14	4,04	4,07	(2)
Cinc.....	4,77	4,87	4,90	4,68	4,66	4,82	3,4
Manganeso.....	4,14	4,17	4,05	4,22	4,13	4,10	(4)
Plomo.....	14,55	14,44	14,74	14,84	14,32		5,2
Bario.....	12,26	12,11	12,10	12,29	12,02		0,8
Calcio.....	2,16	2,29	2,18	2,22	2,16		2,2

(1) La diferencia llamó la atención. Se investigó y determinó hierro. Se obtuvo un valor de 0,53 de hierro. Corrigiendo el valor de la titulación se obtiene para cobalto 3,44, por lo que el error (2) baja al 2,5 %.

(3) En forma similar a (1), el contenido de hierro fué de 0,58, por lo que el contenido en manganeso se corrige a 3,56 y el error (4) se transforma en 2,6 %.

cual la muestra y las soluciones de los reactivos fueran perfectamente miscibles, es decir que durante las titulaciones las soluciones fuesen límpidas.

Dadas las características de los líquidos en la mezcla, se consideró conveniente introducir solventes del tipo de los éteres óxidos, para lograr el objetivo mencionado.

Las mayores dificultades se presentaron con los jabones de calcio, de manganeso y de hierro, para los cuáles fué necesario estudiar detenidamente las mezclas de solventes.

Respecto de las compatibilidades de las soluciones de los reactivos y las mezclas de solventes, se encontró que las que contenían metil-glicol resultaban más convenientes que las que contenían etil o butil glicol.

La tabla I resume las experiencias realizadas a fin de hallar un sistema que permita titular con soluciones límpidas. De la misma se desprende que la mezcla de solventes que proporciona los resultados buscados es la de benceno:isopropanol:metilglicol, en la relación 1:60:50. Además, el agregado de los solventes debe iniciarse disolviendo la muestra en benceno, añadiendo luego el isopropanol y finalmente el metilglicol.

En resumen, el método consiste en titular en medio no acuoso por retorno, usando soluciones variadas de EDTA y cloruro de cinc, empleando negro de Eriocromo T como indicador, y una solución reguladora de cloruro de amonio y amoníaco.

Reactivos:

Benceno

Alcohol isopropílico

Metilglicol

Solución acuosa EDTA 0,015 M

Solución acuosa de cloruro de cinc 0,015 M

Solución reguladora de cloruro de amonio y amoníaco

Solución de indicador negro de Eriocromo T

Procedimiento:

Se pesan al 0,1 mg entre 0,150 y 0,200 g de muestra,

en un frasco Erlenmeyer de 0,250 cm<sup>3</sup>. Se añade 1 cm<sup>3</sup> de -- benceno y se disuelve la muestra agitando y calentando -- suavemente, si hiciera falta. Se agregan 60 cm<sup>3</sup> de isopropanol y 50 cm<sup>3</sup> de metilglicol, en ese orden, y agitando energicamente.

A continuación, se agrega, en el orden en que se indica y mientras se agita, 20 cm<sup>3</sup> de solución de EDTA 0,015 M, 10 cm<sup>3</sup> de solución reguladora, y 4 o 5 gotas de solución de indicador. Se titula con solución de cloruro de cinc -- 0,015 M, bazuqueando continuamente la solución, hasta la primera aparición de color rojo violáceo.

#### Resultados obtenidos:

Se presentan en la tabla II.

---

#### CONCLUSIONES

---

1. El método estudiado puede recomendarse por su precisión y exactitud, para el control de fabricación o recepción. La sencillez de la técnica permite efectuar las determinaciones con un considerable ahorro de tiempo respecto de las técnicas clásicas.

2. Los valores del contenido metálico de los jabones de manganeso y cobalto, de acuerdo al método de contraste utilizado, evidenciaron diferencias que llamaron la atención. La investigación de estas diferencias dió por resultado el hallazgo de hierro como impureza, cuya determinación permitió, además de corregir los valores de la titulación, tener en cuenta la presencia del mencionado catión, en relación al uso de este tipo de materiales.

---

#### BIBLIOGRAFIA

---

1. Merck A.G. Darmstadt.- Métodos complexométricos de valoración con Titriplex. 3a. ed.
2. Perrin, D. D.- Organic complexing reagents; structure, behavior and application to inorganic analysis. In-



- terciencia, N.Y., 1964.
3. Beck, M. T.- Chemistry of complex equilibria. Van Nostrand-Reinhold, London, 1970.
  4. Vogel A. I.- Química Analítica Cuantitativa. Teoría y Práctica. I. Volumetría y gravimetría. Kapelusz, Buenos Aires, 1960.
  5. Vogel A. I.- Química Analítica Cuantitativa. Teoría y Práctica. II. Analítica aplicada. Kapelusz, Buenos Aires, 1960.
  6. Reinehart and Winston.- Fundamentals of Analytical Chemistry. Skoog-West Holt. London-N.Y., 1969.
  7. Schwarzenbach G. and Flaschka H.- Complexometric titrations. 2nd. ed., translated by N.H. Iyonig. London, 1969.
  8. Lucchesi C. A. and Hirn C. F.- Determination of the metal content of paint driers. Analytical Chemistry, 30, (11), nov. 1958.
  9. Navyazhskya, E. A., Matantseva, S. K., Pavolova, B.- Lakokrashch Mater. Ikh. Primer, 1968, (1), 52-4 (Russ.).
  10. Veldwijk, G.- Complexometric determination of metal content of simple siccatives. Verfkooniek, 41, (10), 326-34, 1968.