

Tesis de Posgrado

Estudio de los ennoblecimientos textiles del algodón

Goyanes, Siro Julio

1949

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Goyanes, Siro Julio. (1949). Estudio de los ennoblecimientos textiles del algodón. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0587_Goyanes.pdf

Cita tipo Chicago:

Goyanes, Siro Julio. "Estudio de los ennoblecimientos textiles del algodón". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1949.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0587_Goyanes.pdf

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FISICAS Y NATURALES

" ESTUDIO DE LOS ENNOBLECIMIENTOS TEXTILES DEL ALGODON "

Tesis para optar al título de
Doctor en Química

SIRO JULIO GOYANES

Exts: 587

Buenos Aires, Marzo 2 de 1949

**Agradezco al Dr. Carlos Gini Lacorte
las atenciones prestadas para reali-
zar el presente trabajo.**

PADRINO DE TESIS:

Profesor Doctor Carlos Gini Lacorte

I - PARTE DESCRIPTIVA SOBRE LA FIBRA DE ALGODON

Página

GENERALIDADES

Longitud de fibra. Distintas clases de algodón comercial	1 a 3
Algodón Argentino	58 a 63

OBSERVACION
MICROSCOPICA

Partes, cortes transversales y estructura....	4 a 5
---	-------

CRECIMIENTO

Períodos de formación. Madurez y algodón muerto	6 a 7
---	-------

ESTRUCTURA
CRISTALINA

Anisotropia, su relación con la madurez.....	8
--	---

ACCION DE
AGENTES FI-
SICOS

Acción de luz, calor, humedad	10 a 11
-------------------------------------	---------

COMPOSICION
QUIMICA

Extracción de los componentes químicos por diferentes solventes. Pectinas y ceras de algodón. Constantes físicas y químicas. Sustancias minerales	12 a 16
---	---------

OBTENCION DE
CELULOSA

Standard celulosa. Acción de los tratamientos alcalinos sobre las fibras	17 a 18
--	---------

LEJIADO

Distintos tipos de hervido alcalino	18 a 21
---	---------

MERCERIZADO

Procedimiento. Formación de álcalicelulosa
 Calor de reacción. Diferencia entre algodón
 común y mercerizado 22 a 24

**BLANQUEO CON
 HIPOCLORITOS**

Hipocloritos de sodio y calcio. Concen-
 tración. Influencia del pH. Elimina-
 ción de los oxidantes. Azulado 25 a 28

BLANQUEO OPTICO

Comparación con los de oxidac. 29 a 30

**BLANQUEO CON
 PEROXIDOS**

Usos del peróxido de sodio y agua oxigena-
 da. Estabilizadores. Acc. catalítica del
 hierro. Blanqueo industrial continuo de
 Dupont 31 a 36

II - **PARTE EXPERIMENTAL**

**DESCRUDE DE
 HILADOS**

Título y peso de un hilado. Influencia de
 la variación de la conc. del álcali y tiem-
 po de ebullición. Acción del agua a dife-
 rentes temperaturas. Idem de los humectan-
 tes y otros alcalíes 37 a 44

**DESCRUDE DE
 PIEZAS**

Deducción de la concentración conveniente de
 NaOH en el blanqueo de Dupont. Absorbencia 44 a 46

**BLANQUEO CON
HIPOCLORITO DE
SODIO**

Influencia del pH en la velocidad de reacción. Idem de la variación de temperatura y concentración de hipoclorite 46 a 48

**DEGRADACION DE
LA FIBRA**

1- Absorción de azul de metileno. Idem a distintos pH. Idem después de tratamientos alcalinos 48 a 49

2- Número de cobre en diferentes blanqueos. Idem después de tratamientos alcalinos 50

3- Determinación microscópica del daño de la fibra: Reacción de Kraiss-Market . Influencia del pH 51 a 52

BLANQUEO OPTICO

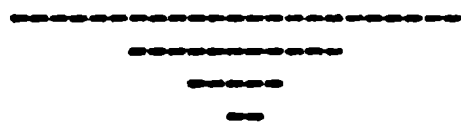
Azulado con tinopal en vez de colorantes.. 53

**BLANQUEO CON
AGUA OXIGENADA**

Consumos de agua oxigenada según las curvas de calentamiento. Daño de la fibra comparado con el del hipoclorite. Catálisis del hierro 53 a 56

CONCLUSIONES

..... 56 a 57



EL ALGODON - GENERALIDADES (1) ' 1

El algodón es la más antigua y más importante de las fibras textiles.

La fibra de algodón está formada por un pelo unicelular producido por la planta para proteger la semilla no madura y ayudar su distribución en su madurez.

Pertenece el algodón al orden de las malvaceas, crece en climas subtropicales y de las muchas variedades existentes las del comercio forman parte de las siguientes 4 especies de gossypeum: arboreum, herbaceum, peruvianum y barbadense.

El gossypeum arboreum produce dos clases de fibras, largas y sedosas y fibras cortas, no se cultiva mucho.

El gossypeum herbaceum y una subvariedad el hirsutum son la fuente de la mayor parte del algodón de las Indias y de América. El Peruvianum es originario de Sudamérica y produce una fibra grosera y el barbadense produce los hilos sedosos del de Sea Island y Egipto.

El algodón se recoge a mano o a máquina y los hilos obtenidos se llaman "fibras de algodón", en la semilla quedan unos hilos cortos que se separan en las fábricas de aceites denominados "cotton Linters" y son usados como celulosa para fabricar rayon o acetilcelulosa.

Longitud de la fibra (2)

El algodón comercial puede clasificarse de acuerdo con la longitud de su fibra, ya que en general todas las propiedades va-

rían con la longitud, siendo más apreciadas las largas con la única excepción de que las cortas pueden tener mayor resistencia.

Fibra Corta: (Asiático) de $12\frac{1}{2}$ a 22 milímetros

" Mediana: Americano 19 a 38 mm.

" Larga: Egipcio-Sea Island 38 a 63 mm.

Las fibras cortas son generalmente de paredes gruesas, duras y ásperas y las largas se caracterizan por su finura y suavidad.

Clases de algodón comercial (1)

Algodón de Sea Island: Es el algodón de más alta calidad, crece en Florida zona ideal para este cultivo. El promedio de la longitud de su fibra es de 50 mm y su diámetro es el menor de todos 0.017 mm.. Se caracteriza por la igualdad de sus fibras y su gran proporción de fibras completamente maduras con torsión muy desarrolladas. Siendo su principal característica su suavidad y elevado lustre.

Algodón Egipcio: Es de desarrollo regular pero presenta algunas fibras muertas, su longitud de fibra es de 38 mm. a 44 mm y el diámetro 0.017 mm.

Algodón Sudamericano: Es algo áspero probablemente debido al secado rápido. Su longitud es de 25 mm. a 38 mm. y su diámetro es 0.020 mm.

Algodón Americano: Es de los EEUU., tiene una longitud de fibra de 23 a 31 mm. Su diámetro es de 0,021 mm.

Algodón Argentino: ver página N° 58.

OBSERVACION MICROSCOPICA DE LA FIBRA DE ALGODON (2) '1

Observado bajo el microscopio aparece como un tubo aplastado irregularmente retorcido con las puntas juntas o próximas y un canal central o lumen a través de su longitud.

Se distinguen 3 partes: punta, cuerpo y base.

Base: Tiene forma cónica o cilíndrica pero generalmente esta parte se rompe al separar la fibra.

Cuerpo: Se caracteriza por el espesamiento de las paredes y el canal central, con espirales o convoluciones alrededor del eje longitudinal de la fibra con dirección de hélice invertida frecuentemente.

Punta: No tiene lumen ni convoluciones y el extremo es muy afilado.

Aspecto de cortes transversales

El corte más común es elíptico a circular pudiendo a veces ser lineal y tener forma de U en el algodón muerto por la tendencia de las fibras a plegarse sobre ellas mismas.

Estructura detallada de la fibra 4-5-6

El cuerpo de la fibra puede ser dividido en las siguientes partes: pared primaria, pared secundaria y lumen.

La pared primaria es sumamente delgada siendo de 0.5 o menos de espesor no mostrando bajo condiciones ordinarias de observación microscópica ninguna estructura interna, pero si se tiñe con rojo congo y

examina al microscopio polarizante se observa la celulosa al estado cristalino.

Esta pared resiste la acción de los disolventes de celulosa por lo que sugieren algunos que la estructura de esta pared difiere de la secundaria.

Hay en la pared primaria ceras y pectinas que por estar en la superficie tiene gran importancia en tintura, acabado y otros procesos.

Pared secundaria: Tiene estructura laminada; la forman capas de celulosa que se depositan en el interior de la pared primaria. Forma el 90% de la fibra. Las láminas están formadas por hilos muy delgados denominados fibrillas. Esta pared es visible en el material hinchado adecuadamente. El hidróxido de ^{Cobre o amoníaco} ~~euprocenio~~ hincha la fibra formando cadenas semejantes a un embutido. Esta forma se explica (Hohnel) por el hinchamiento de la pared secundaria y por la adherencia de la cutícula o pared primaria.

El Lumen varía mucho en dimensiones. En las fibras maduras está completamente desarrollada apareciendo como una varilla central sin canal - f . Está formada por proteínas insolubles en Schweitzer.

CRECIMIENTO DE LA FIBRA 5-6-7

Comienza inmediatamente después de la florescencia de la planta o durante ella y dura de 40 a 60 días dependiendo de las especies y condiciones ambientes.

Según Anderson y Kerr (8) el crecimiento de la fibra ocurre en dos estados bien diferenciados.

El primero o formación de la pared primaria dura de 13 a 20 días durante el que la envoltura delgada de la fibra emerge de la célula madre.

El segundo estado corresponde a la formación de la pared secundaria y dura de 40 a 50 días. Durante esta fase ocurre un espesamiento interno de la fibra a medida que sucesivas capas de celulosa se depositan.

Finalmente hay un período de deshidratación durante el cual la fibra colapsa y un residuo de sólidos proteicos se depositan en el lumen.

Fibra madura - algodón muerto.

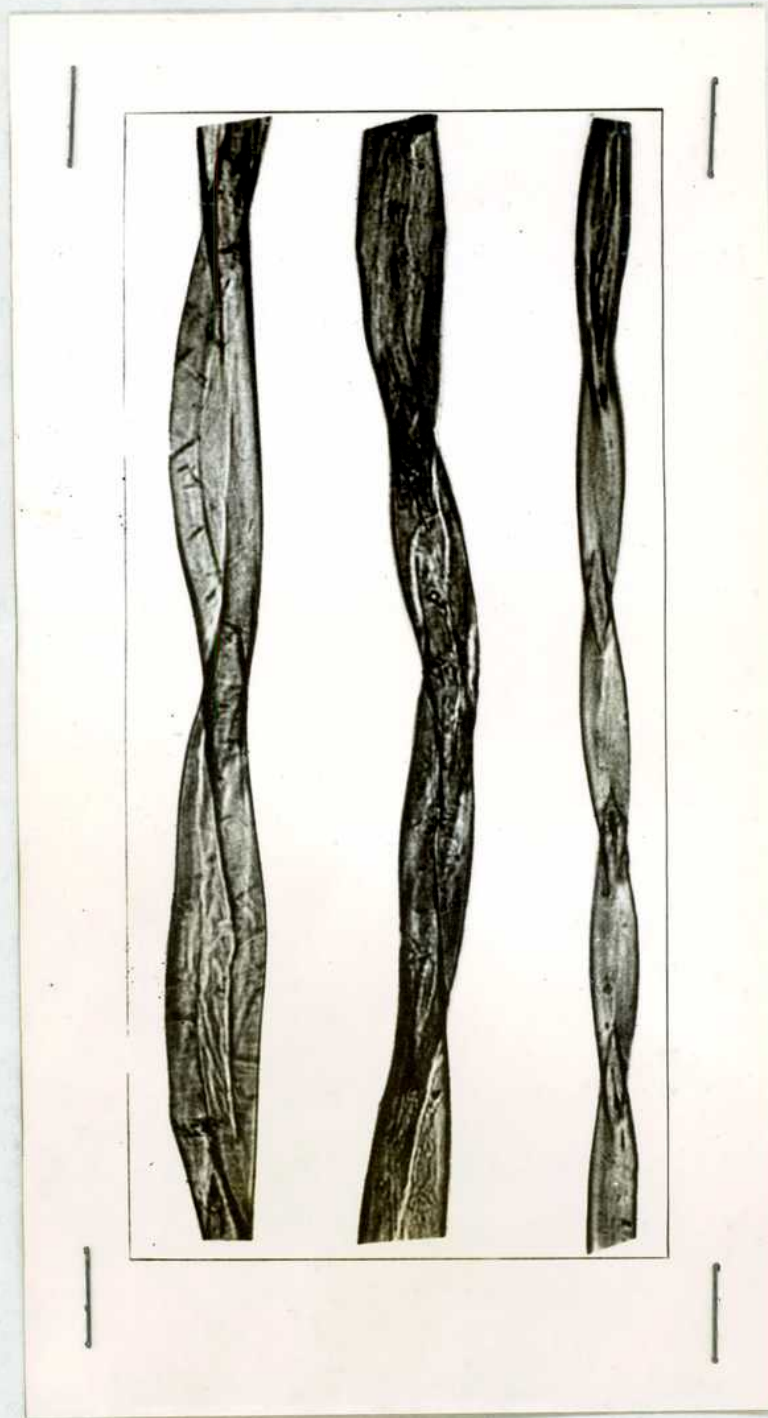
Cuando el proceso anterior tiene lugar se obtiene una fibra de paredes espesas, con torsiones bien desarrolladas de 300 (Sea Island) a 150 (India) por pulgada y un canal central o lumen.

A veces no hay lumen, las paredes son delgadas y no hay convoluciones; estamos entonces ante algodón muerto o verde. Siempre las fibras normales contienen algo de él pero el número es pequeño.

Las fibras muertas tienden a formar racimos denomina-

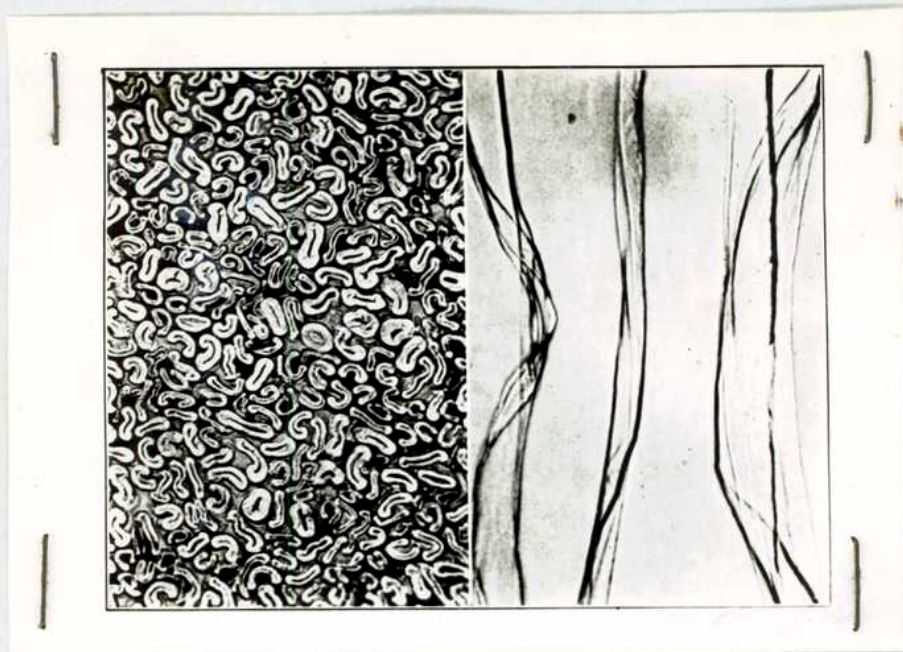
FOTOCOPIAS DE FOTOMICROGRAFIAS DE DISTINTAS CLASES

DE ALGODON MADURO (2)

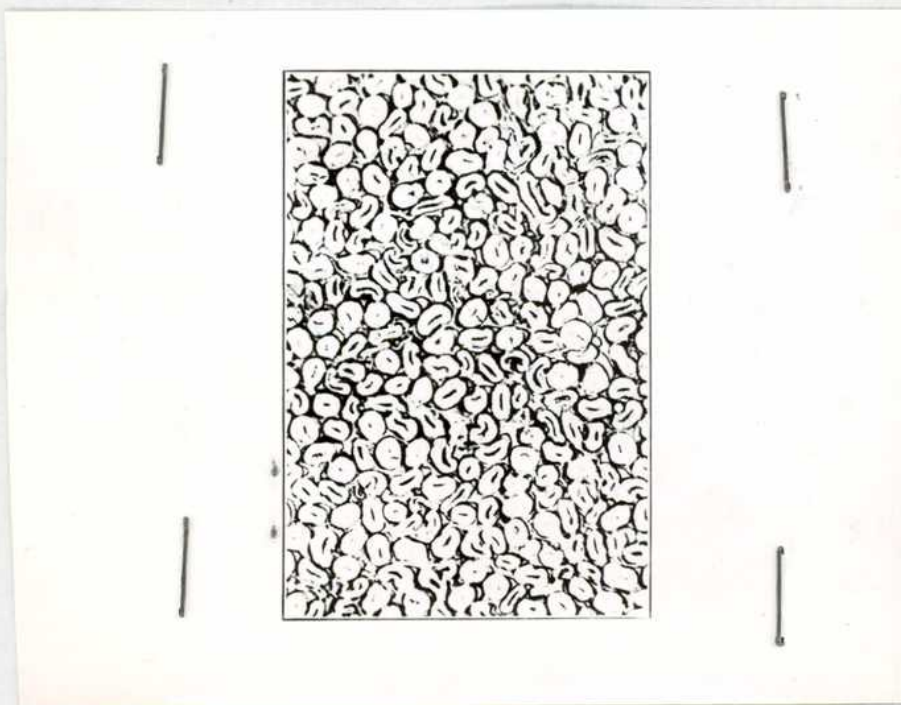


- 1º Algodón de mala calidad (Asiático). Nótese su diámetro y poca torsión. 2º Calidad mediana (Upland), adaptado en la Argentina. 3º Excelente calidad (Sea Island) poco diámetro y mucha torsión.

FOTOCOPIAS DE FOTOMICROGRAFIAS DE DISTINTAS CLASES DE
ALGODON MADURO Y NO MADURADO (2)



Vista transversal y longitudinal ^{de fibras} no maduras. Izquierda: nótese la variabilidad de tamaños, formas y espesores. Derecha: fibras muertas o no maduras, compárese con la de la página anterior.



Sección cruzada de una muestra de algodón maduro muy uniforme.

dos neps los que dan en los tejidos motas que ocasionan inconvenientes en tintorería.

1
1

1
1

1
1

1
1

ESTRUCTURA CRISTALINA DE LA FIBRA 9-10-11

El algodón como todas las fibras textiles, (excepción amianto y vidrio) es anisótropo, es decir, que pasando luz en determinadas direcciones al salir vibrará en planos que forman entre sí ángulos rectos.

Hasta hace un tiempo se hacía la determinación de la madurez empleando una solución de hidróxido de sodio al 18% y observando por medio de un microscopio como se hinchaban las fibras. Actualmente se hace uso de los colores de interferencia que se producen cuando la fibra es enfocada (11) por el microscopio polarizante.

Las fibras que dan color violeta indigo o azul no son maduras, las verdes o verde amarillo son maduras y las que se muestran amarillas son muy maduras.

Según observaciones con Rayos X la estructura cristalina aparece cuando la fibra sufre su deshidratación final, pues los roentgenogramas de fibras verdes no presentan estructura cristalina.

También se ha obtenido estructura cristalina en forma artificial tomando el algodón no maduro y colocándolo en solventes no polares uno de los cuales es el alcohol etílico.

Peso molecular del algodón (12)

En las determinaciones de las fibras no tratadas obtuvieron Heuser y Green 488.000 siendo los valores más próximos para las fibras desprovistas de sustancias pécticas por oxalato de amonio

un 10 % más bajos. El método usado fue el de ultracentrifugación de las soluciones supracríticas.

ACCION DE LOS AGENTES FISICOS SOBRE EL ALGODON (14)

Acción de la luz

Si se expone algodón prolongadamente al aire en presencia de luz solar se forma exicelulosa gradualmente.

Los factores a tener en cuenta son: luz, humedad oxígeno y trazas de ozono o agua oxigenada y microorganismos.

La acción de la luz es debida principalmente a los rayos ultravioleta. Dereé y Dyer (15) observaron que el algodón descrudado y blanqueado expuesto una semana a la luz de mercurio formaba exicelulosa y perdía resistencia y concluyeron que los rayos actúan de dos formas una directa y otra por transformación del O_2 a O_3 que lleva la celulosa a peróxido.

Posteriormente Tumer halló que la presencia de humedad no afecta los resultados, pero sí varían fundamentalmente con la presencia de oxígeno.

Acción del calor. 8

El algodón seco puede calentarse hasta $150^{\circ} C$ durante unos pocos minutos, pero si el calentamiento se prolonga se oscurece.

La presencia de exicelulosa o hidrocélulosa disminuye mucho esa temperatura ya que sólo puede calentarse hasta $120^{\circ} C$ como máximo.

Hinchamiento de la fibra (13)

El algodón aumenta de volumen absorbiendo la humedad del aire por consiguiente el algodón siempre está algo hinchado.

<u>Humedad del algodón</u>	<u>Hinchamiento</u>
1.09 %	0.51 %
8.03	9.51 %
17.79	24.22 %

Mojando la fibra de algodón llega a aumentar su volumen casi 40% en sentido transversal ya que en el longitudinal no es más de 1%.

La fibra se hincha también por ácidos como SO_4H_2 al 62%, NO_3H al 70%, ClH y PO_4H_3 y también por bases como el hidróxido de trimetilbencilamonié (Tritten B) de 1.9 a 2,1 N y lo mismo el conocido proceso de mercerización.

COMPOSICION QUIMICA (5)

El algodón está compuesto principalmente de celulosa, la contiene en proporción mayor que cualquier otra planta.

Hemicelulosa y lignina generalmente asociadas con celulosa no están en el algodón o existen en pequeñas cantidades; por eso un sencillo tratamiento con hidróxido de sodio permite obtener algodón de 99% de pureza con mínima degradación de la fibra.

Las impurezas de la celulosa son: ceras, pectinas, proteínas y sustancias minerales estando sólo en el interior de la célula las proteínas que se hallan en el lumen mientras que ceras, pectinas y sustancias minerales son constituyentes de superficie.

Estos componentes pueden extraerse en forma parcial o total según los disolventes usados (16).

<u>Solvente</u>	<u>Materias Extraídas</u>	<u>Materias no Extraídas</u>
Agua caliente	84 % cenizas ^{de las mat. quedan}	Ceras - Pectinas - Proteínas 70-90% Ca, Fe, Al.
Alcohol Etilico 95 % caliente	Ceras - Azúcares. cenizas 2% %	Proteínas - Pectinas
Cloroformo. Benceno u otros disolv. orgánicos no miscibles con agua	Ceras	Proteínas. Pectinas. cenizas
Acidos 0,1 N frío	Cenizas 97% Azúcares	Ceras. Pectinas. Proteínas 65-85 %
Oxalato amonio caliente	Pectinas Azúcares	Ceras
Hidróxido de sodio - Sust. quedan diluido hirviente	Cenizas, 90% Proteínas 90% Ceras 60% Pectinas 100%	

Pectinas

Las pectinas del algodón son compuestos formados principalmente de ácido poligalacturónico en la que pueden asociarse arábano y galactano.

Una larga cadena molecular se deduce para estos compuestos considerando que la presión osmótica y estudios de Rayos X de dinitroderivados han dado valores comprendidos entre 30.000 y 100.000 para el peso molecular.

Cadenas cortas de 8 a 13 moléculas se obtienen en el tratamiento con metanol seco y ácido clorhídrico.

Las pectinas de algodón son insolubles en agua caliente aunque puede haber excepciones. Tal como existe ha sido llamada por la American Chemical Society, Committee on Nomenclature of Pectin of the Agriculture Food División (18) protopectina. Esta por tratamientos químicos da el compuesto soluble. Algunos investigadores (Sucharipa) sugirieron que estaba combinada con la celulosa pecto-celulosa, pero Carré (20) demostró que pueden ser eliminadas con ácidos diluidos calientes como clorhídrico 0,01 N u oxálico al 0,5 %, por lo que otros sugirieron (Nanji Paton Lung) que existen formando combinaciones con iones metálicos como calcio, hierro y magnesio.

Las pectinas pueden eliminarse fácilmente por oxalato de amonio al 0,5 % en caliente, pero aquí no puede descartarse la posibilidad de hidrólisis, y como las pectinas pueden eliminarse fácilmente con amoníaco a temperaturas bajas de 0° a 3° C donde la hidrólisis es nula, siempre que se hayan eliminado las sustancias que constituyen las cenizas, lo que puede hacerse por electrodiálisis o por ácido acético al 96%; las fibras así tratadas quedan inalteradas y

sin pectinas lo que demuestra la unión de pectinas y iones metálicos.

También se ha demostrado que no existe pectocelulosa pues el algodón desprovisto de sus pectinas por oxalato de amonio tiene un peso molecular bastante próximo al no tratado, solo un 15% más bajo mientras que la existencia de tal combinación destruída daría un 50% del peso molecular o quizá menos.

Los pectatos son constituyentes de la superficie del algodón y la demostración (22) puede hacerse así:

- 1º) Las Fibras intactas rinden tanto ácido péctico como las desintegradas en cuproamonio.
- 2º) El contenido de pectinas aumenta con la fineza de la fibra (siendo esta definida como la longitud en centímetro por miligramo).

Si los pectatos estuvieran uniformemente distribuídos en toda la fibra, cantidades similares se obtendrían de todos los algodones sin tener en cuenta la fineza, porque iguales pesos de fibra representarían la misma cantidad de pared de la fibra y sin embargo las fibras de paredes gruesas rinden la mitad de las delgadas.

Ceras de algodón (23)

Las fibras de algodón están revestidas por una delgada capa de materiales cereos en casi 1% de materiales sobre su peso.

La cera consta principalmente de gósipol y alcohol montanílico, pequeñas cantidades de otros alcoholes, glicoles, glicerina, sitosterol, alfa y beta amyryna, lupeol, hidrocarburos, ácidos palmítico, esteárico y carnámbico, pequeñas cantidades de go-

sípico, montánico y oleico y sustancias resinosas no identificadas.

Las determinaciones fueron hechas sobre 50 Kgs. de algodón en una planta piloto extrayendo con benceno caliente y dió por resultado 0,2 a 0,7 % de ceras.

Para asegurar la extracción completa se probó con otros disolventes como éter dietílico, xileno, cloroformo y tetracloruro de carbono, y de acuerdo con las técnicas comunes se determinaron las siguientes constantes físicas:

Punto de Fusión:	68° 71° C.	Peso Específico	$\frac{15^{\circ}}{15^{\circ}} = 0,950$
Índice de Saponificación (mg KOH/gr)	=	70,6	
" " Esterificación		38,6	
" " acetilo,	73.1		
Número de iodo	24.5		

El análisis químico dió:

Acidos grasos saturados:	24 %	
" " no saturados:	1%	
Insaponificable	69 %	alcoholes 52%
		esteroles 10
Materia inerte	6 %	hidrocarburo 7 %

Decoloración de la cera:

Puede decolorarse dando un color amarillo pálido a ligeramente anaranjado, siendo los principales decolorantes la tierra fuller o el carbón activado.

Los decolorantes químicos (oxidantes como agua oxige-

nada, permanganato, dicromato, hipocloritos, etc.) no son recomendables.

Solubilidad

Estas ceras son fácilmente solubles en benceno, tolueno, xileno y trementina, dando a 45° C soluciones de 58% de concentración. Son poco solubles en alcohol, acetato de etilo y ácido acético glacial.

Con relación al éter de petróleo pueden clasificarse estas ceras en dos grupos: A y B.

Grupo A : Soluble en éter de petróleo; funde a 66-68 ° y contiene ácidos grasos e hidrocarburos.

Grupo B: insol en éter petróleo, color verde obscuro, funde a 66° y contiene mayor % de cera verdadera.

Proteínas

El nitrógeno del algodón crudo aparece asociado con una proteína del lumen en el hueso axial de la fibra; el contenido de nitrógeno varía de 0.2 a 0.4 %.

Sustancias Minerales

El contenido de sustancias minerales está en la pared primaria y lo forman carbonatos, fosfatos, cloruros y sulfatos de potasio, calcio y magnesio. Su composición puede variar según la tierra de origen y el % de cenizas oscila entre 0.9 y 1.2 %.

OBTENCION DE CELULOSA PURA DE ALGODON (24)

La obtención de la Standard Celulosa a partir del algodón realizada por el Comité de la División Química de la Celulosa de American Chemical Society se realiza y define y en la manera que se describe a continuación.

Celulosa Standard de algodón

Se entiende por tal un algodón de alto grado de pureza en celulosa purificado por un proceso tan suave que produzca el mínimo cambio de la misma.

El procedimiento consiste en lo siguiente: 100 gramos de algodón privados de impurezas visibles se hierven 4 horas con 3000 centímetros cúbicos que contiene 30 gramos de hidróxido de sodio y 15 gramos de resina. El algodón se coloca sobre una malla de níquel a la que se le da movimiento subiendo y bajando sin salir del líquido, después de hervir 4 horas se saca la solución por sí-fón y se agrega otra en la que 3000 cc. ^{de agua} contienen 5 grs. de hidróxido de sodio y se calienta 15 minutos, luego se cambia la solución por otra que contiene 3 gramos de hidróxido de sodio y por último se trata varias veces por aguas y luego por agua fría.

Luego se le da un ligero blanqueo con solución de hipoclorito de sodio de 0.1 gramos de cloro activo por litro a 20° C. durante una hora y media, se lava 3 veces, se agrega bisulfito hasta que el iodo almidón no de azul, se lava con agua destilada lográndose por este procedimiento celulosa de 99% de pureza.

Los métodos analíticos para verificar tal pureza son cenizas, nitrógeno y números de cobre e hidrólisis.

Efectos de los tratamientos de purificación de algodón 25

Worner y Mease estudiaron los efectos que causan sobre la fibra de algodón las extracciones sucesivas con alcohol, eter e hidróxido de sodio hirviendo al 1%.

Los cambios observados son pérdida de peso y aumento en la fluidez de las soluciones cuproamoniacales, debiéndose la variación de la fluidez al tratamiento alcalino ya que después de las extracciones con disolventes orgánicos solo se observa pérdida de peso y constancia de la fluidez.

Descrude o Hervido alcalino del algodón (26)

El descrude de algodón elimina 3 cosas: impurezas naturales (grasas, ceras, pectinas, materias minerales) agregados de tejeduría, (encolados) y notas (partículas lignificadas).

1) El primer paso suele ser un remojo con agua o diastasas o ácidos. Las impurezas eliminadas en este paso pueden verse en la determinación de las cenizas. ^(con agua o ácidos) Las diastasas se usan generalmente cuando hay encolado.

	original	1.17 %
Cenizas	mojado con agua	0.28 %
	ácido clorhídrico diluido	0.08 %

II

Lejiado

El proceso de lejiado constituye la base del blanqueo y también de la tintura.

La saponificación de impurezas a presión ambiente es lenta por lo que se usa una presión de 20 libras, aunque debe recordarse que hay una gran proporción de insaponificable en las ceras, por lo que el proceso tiene mucho de emulsionante - (ver nota de ceras).

El agua usada debe ser blanda, pues los jabones, calcio y magnesio dificultarían el proceso.

Aunque el lejiado con cal está casi abandonado por completo se usó el hervido con cal y luego con carbonato de sodio para telas gruesas dándoles un tratamiento con ácido clorhídrico 2% intermedio entre la cal y el carbonato.

Mucho más usado por la comodidad es el lejiado con hidróxido de sodio que se hace a 120-130° durante varias horas con 2% del álcali sobre el peso de la mercadería y la cantidad necesaria de agua para cubrirla.

Se discutió mucho sobre la superioridad de uno u otro método, pues el de cal deja sólo 0.04 % de ceras y el de soda 0.16 % aparentando ser mejor el de cal. En realidad lo que sucede es que por ejemplo en el caso de los pectatos las sales de calcio dan los ácidos libres al ser tratados por clorhídrico y que se disuelven fácilmente en carbonato de sodio. Pero si se consideran los procesos aisladamente se obtienen mejores resultados para los de soda.

El hervido con hidróxido de sodio la condición más indispensable es la eliminación del aire y el mojado uniforme de la

algodón hervido con hidróxido de sodio puro	6.75%	pérdida
" " " sulfato de sodio	0.7%	5.75% "

Se estudió además la acción de las sales de aluminio, hierro y calcio obteniendo resultados en concordancia con los de cloruro de sodio y sulfato de sodio.

MERCERIZADO DEL ALGODON (27)

John Mercer encontró en 1840 que algodón tratado por hidróxido de sodio encoge mucho. Thomas y Prevost comprobaron en el año 1900 que este algodón sometido a tensión adquiere un brillo permanente.

Bajo el nombre de mercerización se comprende el tratamiento de algodón en hidróxido de sodio en determinadas condiciones y estiramiento fuerte simultaneo.

El efecto del brillo resulta por un cambio fundamental de la estructura de la superficie de algodón; la fibra en contacto con la soda cáustica se hincha mucho y al ser estirada alisa su superficie de manera que un corte transversal que tiene aspecto semejante a un perote aparece redondeado y sin canal central o lumen. Además del brillo el mercerizado aumenta la resistencia y la adsorción de colorantes.

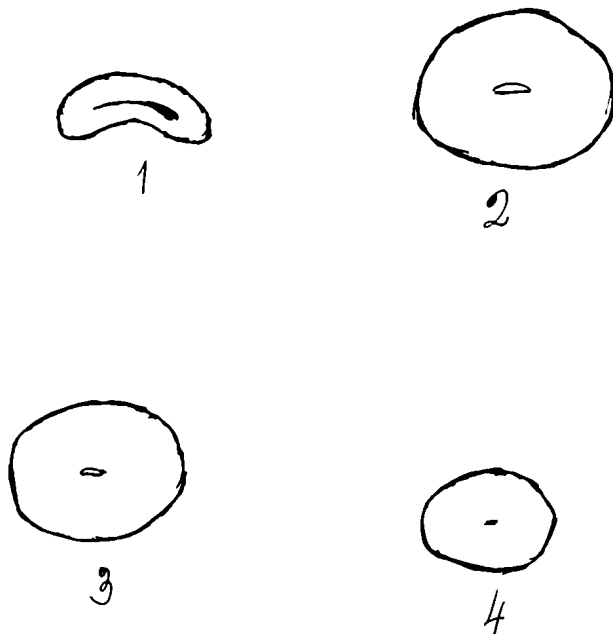
Procedimiento

La mercadería puede estar descruada o no pero es conveniente para el mercerizado eliminar previamente el encolado y hervirla un poco con algún humectante.

La mercadería puede entrar ^{cruda} ~~seca~~ en el baño de soda cáustica si se elige un buen humectante, pero no es conveniente por la impurificación del baño. -

Las condiciones del procedimiento son: concentración de lejía de 27 a 30° Bé, temperatura inferior 18° C. tiempo de

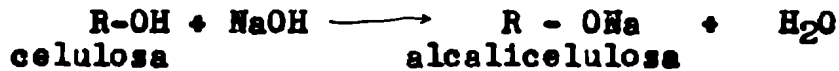
VARIACION DE LA ESTRUCTURA DEL ALGODON CON
EL MERCERIZADO.



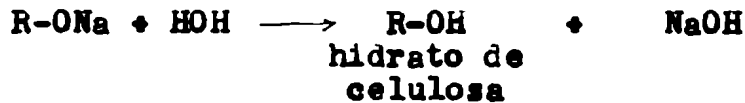
- 1) Corte transversal de la fibra de algodón.
- 2) Idem de la fibra impregnada en Na OH al 18 %.
- 3) La fibra anterior después de enjuagada.
- 4) La fibra enjuagada después de seca.

inmersión 50 a 70 segundos y tensión 2 a 5 % arriba del ancho normal, enjuagar con agua caliente, luego fría y acidular con ácido clorhídrico 2 gr/l, enjuagar y exprimir.

Si representamos la fórmula de la celulosa por R-OH los procesos pueden interpretarse así:



luego al lavar



La formación de la álcali-celulosa se hace liberando calor y desde este punto de vista sería un fenómeno químico, pero se producen además "adsorciones" entre iones sodio y celulosa y existen entre ambos procesos otros intermedios que le dan al mercerizado carácter físico químico y forma no exactamente conocida.

Calor de Mercerización

El calor de formación de la álcali celulosa se puede calcular de la siguiente manera: si se ponen 4.7 grs. de algodón en 100 cc. de hidróxido de sodio de 30° Bé la temperatura de la solución aumenta en 1° C, entonces teniendo en cuenta el calor específico de la solución se puede calcular que por cada kilogramo de algodón se desarrollan 27,6 calorías.

Diferenciación del algodón mercerizado del no mercerizado.

Prueba de yodo:

El algodón se sumerge en una solución de yodo, 1 gr. en ioduro de potasio, 12 grs. disueltos en 50 de agua en frío y después de media hora se agregan 1000 cc. de agua. Se sumerge nuevamente y luego se lava en agua corriente debajo de la canilla; el no mercerizado se decolora, el mercerizado queda teñido según el grado de mercerización teñido de negro a azul.

Cuando el algodón está teñido la caracterización puede hacerse por medio de la luz ultravioleta, pues el mercerizado da fluorescencia amarilla. La determinación se lleva a cabo colocando 0.5 grs. de algodón previamente impregnado en una suspensión de 1 gr de naftol AS-RL en 12.5 cc. de agua y 12.5 de alcohol a la temperatura ambiente durante 10 minutos, luego lavado con agua y prensado entre papeles de filtro para que se seque debajo de una lámpara de cuarzo, pudiendo decir que si hay luminiscencia está mercerizado.

En casos de muestras desconocidas en que no se conoce el límite de intensidad de luminiscencia pueden presentarse dudas que se resuelven tratando la mercadería con lejía de hidróxido de sodio de 3° Bé y repitiendo el tratamiento con naftol. Si no aumenta la luminiscencia, el algodón estaba mercerizado.

BLANQUEO DEL ALGODON (28)

Los procesos de blanqueo del algodón son oxidaciones cuyo objeto es destruir el colorante natural con el mínimo perjuicio para la fibra. Esto no es fácil pues ambos se hallan en íntima unión.

Se realiza el blanqueo de 3 maneras generales.

- I Blanqueo por hipoclorito
- II " " peróxidos
- III " " combinado (hipocloritos y peróxidos).

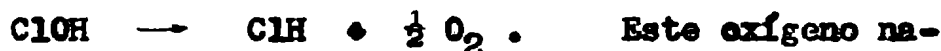
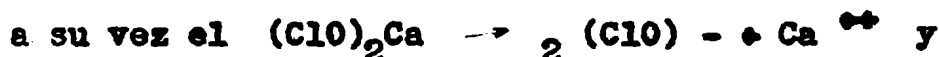
Blanqueo por Hipocloritos

Se usan los hipoclorito de sodio y el de cal (llamado también cloruro de cal). Ambos productos son de reacción alcalina pues el primero contiene carbonato de sodio y el segundo el hidróxido libre.

Las reacciones que tienen lugar durante el blanqueo son las siguientes:



(descomposición del cloruro de cal que podía considerarse sin la acción del agua)



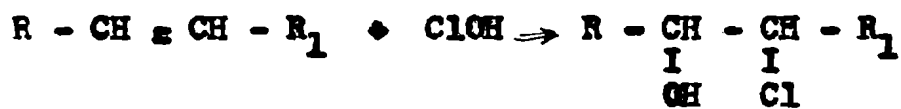
ciente separado del ácido hipocloroso por la materia activa (en este caso la fibra) es el que oxida.

También puede explicarse la formación del ácido hipocloroso por acción del anhídrido carbónico del aire

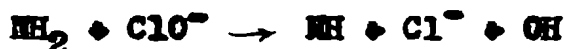


Para explicar la oxidación existen 2 teorías:

En una de ellas se considera que el ácido hipocloroso se combina a las materias colorantes naturales, formando productos de oxidación incoloros.



En otra teoría (29)



el amino grupo de un colorante reacciona con el ión hipocloroso originando oxhidrilos que continúan la oxidación

$\text{NH} + \text{OH} \rightarrow \text{N} + \text{H}_2\text{O}$ repitiéndose el proceso hasta eliminación total de NH_2 (la materia colorante).

Influencia del pH

En los baños de blanqueo de hipoclorito tiene gran importancia el valor del pH pues su composición varía para los distintos valores de éste.

pH inferior a 2 : separa mucho cloro elemental

" 2 a 3 separa cloro elemental y hay ácido hipocloroso libre

" 4 a 6 ;el baño contiene principalmente ácido hipocloroso y poco cloro elemental

" 7 a 8 ;ácido hipocloroso libre y sal neutra. (hipoclorito de sodio)

" 10 en adelante: hipoclorito neutro.

Hipocloritos comerciales

El hipoclorito de sodio se vende en nuestro país en concentraciones de 100 a 120 gramos de cloro activo por litro y una alcalinidad expresada en carbonato de sodio en 5%.

El cloruro de cal contiene de 30 a 40% de cloro activo y para uso textil se lo transforma en hipoclorito de sodio, tratándolo con carbonato de sodio y dejando sedimentar el precipitado de carbonato de calcio.

Definición de cloro activo

Como todos los blanquees se expresan en cloro activo/litro, hay que definirlo; se entiende por cloro activo el cloro que queda libre al agregar a una solución de hipoclorito, ácido en exceso.

Procedimiento

El blanqueo se hace generalmente a 2 gramos de cloro

activo/litro, influyendo la temperatura y el pH, en medio alcalino el blanqueo es lento, en medio ácido es rápido, la alcalinidad del producto se logra directamente por la alcalinidad del hipoclorito y el blanqueo en estas condiciones dura alrededor de 2 horas, la temperatura no debe ser superior a 25°.

La eliminación del cloro se hace por varios agentes dependiendo de la manera que esté el oxidante fijado en la fibra:

Cuando el descrude no es completo el ~~de~~^{NITRÓGENO} de las proteínas del lumen se combina con el cloro dando cloraminas $R-NH$ que debilitan la fibra. cc

Si el descrude está bien hecho lo que debe eliminarse es el ácido hipocloroso formado por el CO_2 del aire sobre el hipoclorito.

- 1) Sustancias que decloran Cl del ácido hipocloroso
- 2) " " " " " p. (de las proteínas=(cloraminas))

Dentro del grupo 1 está el agua oxigenada
" " " 2 " " carbonato de sodio, hidróxido de sodio.

El ácido sulfuroso, el bisulfito y el amoníaco sirven para 1 ó 2.

Después se da un azulado con azul de ultramar o ciertos colores azules de alizarina como el azul IRISOL DE ALIZARINA R de la I.G.

Los aparatos o instalaciones usadas en la industria para esta finalidad no merecen como en el caso del agua oxigenada consideración especial por lo que no se tratan.

EL BLANQUEO OPTICO CON TINOPAL W (30) (31)

En general, el blanqueo de fibras textiles de toda clase efectúa con agentes químicos. Las sustancias naturales y coloreadas de las fibras se eliminan por oxidación o reducción. Especialmente, tratando las fibras por una oxidación - lo cual es siempre un proceso muy enérgico - se corre el riesgo de dañar la mercadería. Esto sucede más todavía si las condiciones del blanqueo son malas. Las mercaderías que tienen que ser de un blanco puro, por estas causas, casi siempre sufren daños. Si se blanquea la mercadería de manera muy agresiva hay pérdidas de resistencia de la fibra, Si se blanquea con precauciones, es muy difícil de obtener un blanco puro, aún azulando la mercadería.

También los artículos textiles, después de un blanqueo intenso, presentan un aspecto ligeramente amarillo. Para obtener un blanco puro, es necesario azular, a menudo junto con el apresto. Como colorantes para azular se usan diversos ultramarinos, colorantes ácidos que son sólidos a la luz o colorantes a la tina como pigmentos en suspensión. Con el azulado se quita el tono amarillento de la mercadería y se obtiene un blanco azulado. Una parte de la luz que cae sobre el fondo de la mercadería es absorbida por el azul y se obtiene una pérdida de luz refractada. Estas son las causas de los tonos grises y apagados que tienen muchas las mercaderías azuladas.

En los últimos años, se empleó un procedimiento nuevo. Se trata del denominado "Blanqueo óptico" con sustancias fluores-

centes. Las sustancias fluorescentes son composiciones químicas que tienen la propiedad física de recibir energía de luz y rechazar una parte de ésta en forma de rayos de luz visibles.

Para la industria del papel y de textiles fueron utilizados primeramente estas sustancias fluorescentes bajo los nombres de "Ultrasan" y "Blankophor" de I.G. Las solideces de estos productos no eran suficientes. Nuevamente, se encuentra en el mercado el "Tinopal BV" que supera - en cuanto a solideces - los productos alemanes. El "Tinopal BV" es incoloro y tiene la propiedad - bajo la influencia de luz ultravioleta - de fluorescer sobre la fibra. Los rayos invisibles de la luz del día son absorbidos y rechazados como rayos azules visibles y de onda larga. Este fenómeno físico se denomina bajo "Blanqueo óptico".-

La intensidad de este efecto depende de la cantidad de rayos ultravioletas y alcanza su máximo en plena luz del día. Bajo luz artificial el poder fluorescente disminuye pero es todavía suficiente.

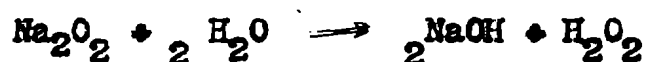
El blanqueo óptico permite bajar la concentración de los agentes de blanqueo, abreviar el tiempo de blanqueo e, en algunos casos, eliminar el blanqueo completamente. Se obtiene con éste una marcadería de mayor resistencia y de buen aspecto. El efecto del "Tinopal" es bastante resistente al lavado y al hervor.

BLANQUEO CON PEROXIDOS (28)

El blanqueo del algodón con peróxidos se hace generalmente en nuestro país con agua oxigenada, otros como el peróxido de sodio no es fácilmente asequible y el perborato de sodio resulta caro.

El agua oxigenada se expende a 100 volúmenes también yala estabilidad del producto es buena. Se descompone en $H_2O_2 \rightarrow H_2O + \frac{1}{2} O_2$.

El peróxido de sodio desarrolla calor y forma mucho hidróxido de sodio lo que limita un poco su aplicación.



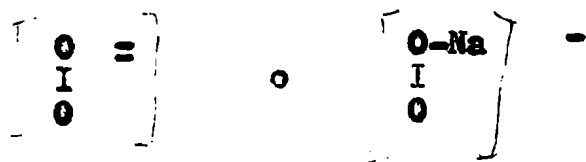
1 Kg de peróxido equivale a 1.5 Kg. de agua oxigenada y al disolverlo da 1 Kg de hidróxido de sodio que para los fines de blanqueos puede ser excesivo.

Los baños de blanqueo de agua oxigenada se preparan con silicato de sodio e hidróxido de sodio, con objeto de regular la descomposición del peróxido.

El silicato de sodio es el mejor estabilizador de los baños de blanqueo, no sólo por la manera de realizar la función sino también porque forma una capa protectora sobre la superficie metálica del equipo y tiende a reducir la acción catalítica del hierro que el agua pudiera contener.

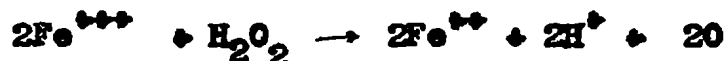
Iones de los baños de blanqueo de agua oxigenada

En baños alcalinos el agua oxigenada forma iones:

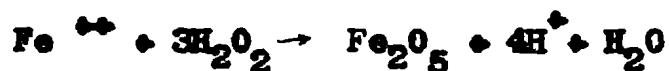


Estos iones no tienen acción destructiva sobre la celulosa, sólo destruyen los colorantes que la impurifican. En pH 7 el oxígeno está en forma atómica siendo más activo pero puede dañar mucho la mercadería, un exceso de hidróxido de sodio descompone rápidamente el agua oxigenada, por lo que el blanqueo debe hacerse teniendo en cuenta estos puntos básicos. Otro factor que debe tenerse muy en cuenta es el hierro del agua o el que pudiera existir como de mancha la mercadería pues ejerce una acción catalítica descomponiendo el agua oxigenada en forma instantánea en la zona de contacto originando los denominados golpes de oxidación.

Según estudios de Wieland y Manchot la acción catalítica la tiene tanto el hierro ferroso como el férrico, actuando el peróxido sobre el hierro a veces como oxidante y otras como reductor:



y el Fe^{++} formado:



y el $\text{Fe}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{O}$. este Fe trivalente des-

pués de ionizarse origina el ciclo.

La formación del compuesto con hierro pentavalente deriva de que el Fe bivalente precisa más agua oxigenada que la necesaria para una oxidación normal. La descomposición de ese óxido hipotético pentavalente da grandes cantidades de oxígeno que atacan la fibra.

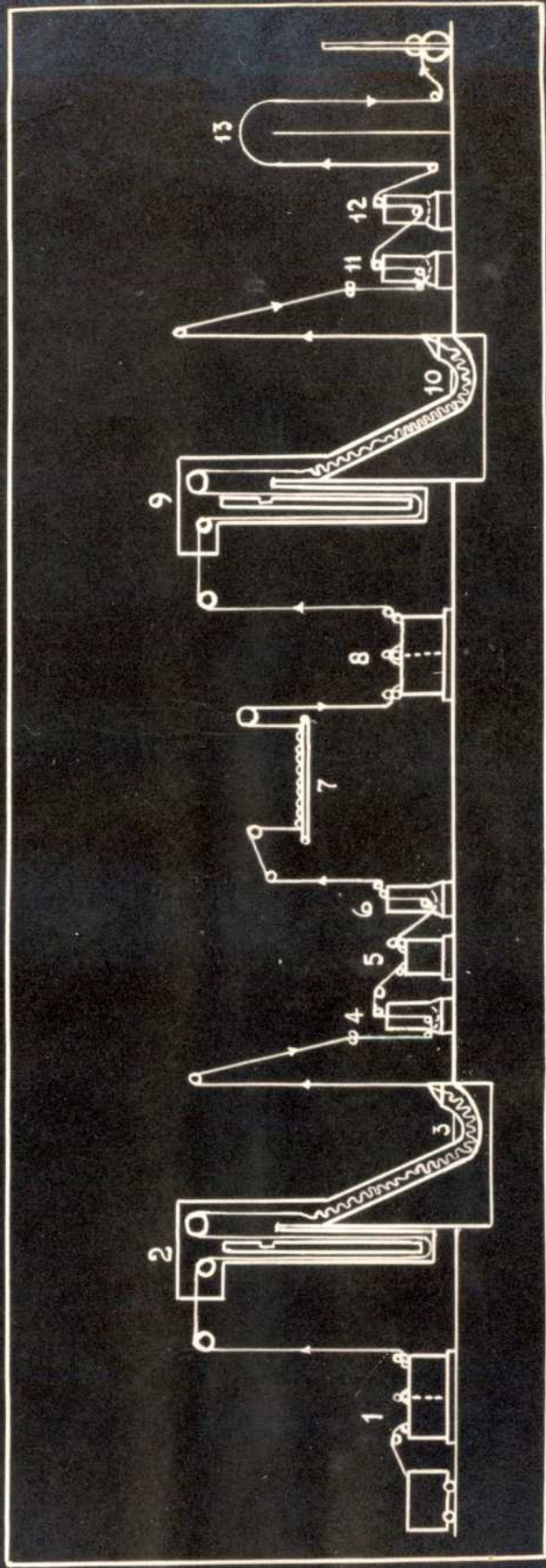
**PROCESO CONTINUO PARA BLANQUEO DE ALGODON CON AGUA
OXIGENADA (32)' (33)'**

Hace relativamente poco tiempo Dupont ha desarrollado un método de blanqueo continuo que merece especial consideración por sus características, que son la de obtener mercadería blanqueada en muy poco tiempo, 1/4 parte del tiempo requerido para el proceso con autoclave y blanqueo posterior siendo además automático por lo que resulta reducida excesivamente la mano de obra.

La aplicación industrial tiene como factor esencial el costo del agua oxigenada, que aunque en el momento actual no tiene importancia podría tenerla en el futuro, ya que el precio es por lo menos triple del que se había calculado en el proceso, pero resultando económica en el consumo de vapor, espacio, dan además un blanco que no varía en el transcurso del tiempo, y si a esto pudiera agregarse menor precio del agua oxigenada y otras mejoras que sin duda se producirán, pues se trata de un proceso nuevo, será con seguridad el método de preferencia de los blanqueadores del mundo entero.

Un esquema de la ~~X~~ instalación se da a continuación.

Blanqueo Continuo al PEROXIDO de HIDROGENO



Consta de un tanque saturador (1) con hidróxido de sodio al 3% donde la tela debe impregnarse con su peso de esa solución. Luego va a un calentador (2) donde recibe durante unos minutos la acción del vapor agua a saturado a 100° C.

Luego se estaciona en una caja en J por espacio de una hora más o menos, se saca y en (4) se lava, en 5 se acidula con ácido sulfúrico al 1% y en 6 se lava con agua nuevamente; (7) es un compensador de marcha. Hasta aquí es la parte del descrude propiamente dicha, luego a continuación comienza (8) el blanqueo donde la tela se satura con solución de agua oxigenada a 1 volumen, silicato de sodio e hidróxido de sodio, luego en (9) se vaporiza y en (10) se estaciona nuevamente, en 11 y 12 se lava y en 13 se seca y enrolla.

La velocidad con que se obtiene la mercadería es de 100 a 150 metros por minuto y el proceso total dura unas 3 horas.

PARTE EXPERIMENTAL

I - DESCRUDE

Las determinaciones se realizaron con madejas de algodón crudo nacional, siendo necesario por lo tanto definir que se entiende por:

Título de un hilado:

Es el cociente entre longitud y peso $t = \frac{l}{p}$, en el que puede hacerse constante la longitud y el grosor quedará determinado por el peso o bien permaneciendo constante el peso; el título quedará expresado por la longitud.

Existen varios sistemas pues para las diferentes fibras se toman diferentes longitudes o unidades de peso diferentes.

Muy usado es el sistema inglés, en el que la unidad de longitud es la madeja de 840 yardas (1 yarda 0.914 m) y la de peso una libra (453,6 grs), indicando el título, el número de veces que 840 yardas existen en una libra de hilado. Si los dos cabos que forman el hilado son de igual título, se indica así: 30/2; significa que los dos cabos tienen título 30, si fuera cada uno diferente se tendría por ejemplo: 20/22. Las madejas usadas en estas determinaciones fueron de título 30/2.

Procedimiento

Las madejas fueron llevadas a una estufa a la tempera-

tura de 100-104° C junto con sendos pesafiltros tarados y dejadas hasta lograr peso constante, para lo cual fué necesario dejarlas 2 horas, pesarlas con precauciones por la humedad del aire (pesafiltros, desecadores) y luego colocarlas media hora más y pesarlas nuevamente, repitiendo esta última parte por precaución se tuvo la seguridad del peso constante.

Las madejas fueron pesadas al miligramo dando en general un peso de unos 5 gramos una vez secas y luego mojadas sumergién-dolas y sacándolas en agua destilada a 60° C, luego escurridas y en estado húmedo se entraron al baño de unos 100 cc. colocado en vaso Pyrex de 250 cc. y que contenía 2 gr/l de hidróxido de sodio puro y su temperatura era de 40° C. Se elevó la temperatura gradualmente para que llegara a ebullición en 30 minutos y se mantuvo en ebullición suave por espacio de ^{1/2} media hora agitando más o menos cada 5 minutos.

El volumen del líquido fué constante, pues se agregó agua destilada calentada previamente a 90-95° C y enrasando en una señal hecha con lápiz graso.

Terminada la ebullición se agregaron 100 cc de agua destilada y se homogeneizó agitando, arrojando la mitad del baño y luego se repitió el agregado de 100 cc de agua destilada hasta que el líquido logró $\frac{1}{2}$ la temperatura ambiente.

El objeto de este enfriamiento efectuado de esta manera fué evitar que la madeja impregnada con solución alcalina caliente estuviera en contacto con el aire, con lo que se eliminó una posibilidad de oxidación.

El algodón enfriado se colocó en embudo de Jena de orificio de salida pequeño y sosteniendo con la varilla se lava con agua destilada caliente hasta eliminación de la alcalinidad y luego con agua fría. Luego se lavó con solución de 1 cc. de ácido clorhídrico P.e. 1.19 por litro a temperatura ambiente, con objeto de eliminar algún resto alcalino y luego se lavó con agua tibia y fría después, se dejó secar a temperatura ambiente y luego en la estufa en la forma anterior.

Las determinaciones fueron realizadas por quintuplicado, y dieron en este caso una pérdida de peso de 3,5 %.

Influencia de la variación de la concentración del hidróxido de sodio.

Se hicieron determinaciones en la misma anterior con soluciones de hidróxido de 0.5- 1- 2 (ya hechas) 4 y 6 gramos por litro dando los valores siguientes:

Conc.	Pérdida %
0.5 gr/l	2,4
1 gr/l	3,0
2 gr/l	3,5
4 gr/l	3,6
6 gr/l	3,6

Influencia de variación de los tiempos de ebullición

		<u>Pérdida %</u>
Hidróxido de sodio 0.5 gr/l	½ hora	0,6
	1 hora	1,8
	1½ horas	2,4
	2 horas	2,5
	3 horas	2,7
Hidróxido de sodio 2 gr/l	½ hora	1,5
	1 hora	3,0
	1½ horas	3,5
	2 horas	3,6
	3 horas	3,7
Hidróxido de sodio 4 gr/l	½ hora	2,0
	1 hora	2,9
	1½ horas	3,6
	2 horas	3,8
	3 horas	3,9

Influencia de dos ebulliciones con mitad de álcali y duración del proceso.

Des ebulliciones con 0,5 gr/l cada una y de 1 hora en lugar de una con 1 gr/l y 2 horas:

Dos ebullic. 2.6% - 1 Ebullic. 3.1%

Des ebulliciones con 1 gr/l 1 hora en lugar de una con 2 gr/l 2 hs.

Des ebulliciones: 3,6 % 1 Ebullición: 3,6 %

Des ebulliciones con 2 gr/l 1 hora en lugar de una con 4 gr/l 2 hs.

Des ebulliciones: 3,6 % 1 ebullición: 3,8 %

Acción del agua

a 60°	½ hora	0 %
	1 hora	0 "
	1½ horas	0,2 %
	2 horas	0,2 %

a 80°	½ hora	0 %
	1 hora	0,2 %
	1½ horas	0,4 %
	2 horas	0,5 %

		<u>Pérdida %</u>
a 100°	½ hora	0,2
	1 hora	0,9
	1½ horas	1,6
	2 horas	1,8

Acción del hidróxido de sodio durante 1 hora 2 gr/l sobre la mercadería previamente,

Tratada con agua

		<u>Pérdida</u>
a 60°	½ hora	3,3 %
	1 hora	3,3 "
a 80°	½ hora	3,3 "
	1 hora	3,3 "
a 100°	½ hora	3,3 "
	1 hora	3,5 "

De lo que se deduce la conveniencia de preparar en la industria la mercadería previamente con agua. *comparando con datos pag 40*

Acción de humectantes

La acción de los humectantes se basa en 2 cosas: primero disminución de la tensión superficial, segundo, su acción detergente propia.

Así una madeja seca colocada en la superficie de una solución de hidróxido de sodio al 2 %; al cabo de 15 minutos no se ha sumergido mientras que con el agregado de Merpol E. 1 gr/l (producto de Dupont de Nemours) lo hace al cabo de 150 segundos y con 2 gramos/litro en 100 segundos. Esta acción hace que las fibras estén en contacto más íntimo con las soluciones y facilita la eliminación de impurezas.

xx Merpol B sulfato de alcoholgraso y sodio.
Merpol C R-O-SO₃Na.

////

Así hirviendo con hidróxido de 2 gr/l (sólo) durante 2 horas y con agregado de 2 gr. de Merpol E se obtienen iguales pérdidas de peso:

Pérdida con Merpol 3,6 % idem sin él 3,6 %

Pero el algodón en que se ha usado Merpol E está algo más blanco, pues los líquidos amarillentos que resultan de la lejía al hervir el algodón, se eliminan más fácil con el humectante que sin él. Estos líquidos tienen el color característico de las pectinas.

Dado que los humectantes pertenecen a familias químicas diferentes, no se puede generalizar en lo que se refiere a la pérdida de peso del algodón hervido con hidróxido de sodio y humectantes.

ACCION DE OTROS ALCALIS

Hidróxido de potasio:

	<u>Pérdida %</u>
2 gr/l. hirviendo 1½ hora =	4,1

Carbonato de sodio:

2 y 4 gr/l. hirviendo 1½ horas =	2,6 y 2,8 %
----------------------------------	-------------

Bórax 2 y 5 gr/l. hirviendo 1½ " =	2,2 y 2,5 %
------------------------------------	-------------

Hidróxido de sodio 2 gr/l. hirviendo 1½ " =	3,5 %
---	-------

Acción de impurezas

Cloruro de sodio y sulfato de sodio

Hidróxido de sodio 2 gr/l (solam.) y 1½ hora ebullic.	3,5 %
---	-------

Hidróxido de sodio + cloruro de sodio 0,03 gr/l	3,1 %
---	-------

Hidróxido de sodio + sulfato de sodio 0,03 gr/l	3,2 %
---	-------

Descrude por estacionamiento aplicando el sistema del método de blanqueo continuo con peróxido de hidrógeno de Dupont.

La base del método consiste en obtener por impregnación con hidróxido de sodio, luego vaporizado y estacionamiento, enjuague con agua caliente, acidulado y luego enjuague nuevamente lo que se denomina "Absorbencia", esto es, el tiempo que la tela estirada tarda en mojarse al hacerle caer una gota de agua. Indudablemente se trata de un ensayo grosero, pero sirve para medir la permeabilidad del textil.

En este caso las determinaciones se realizaron con tejidos de lienzo ordinario de 150 gramos de peso por metro cuadrado de la siguiente manera:

Las experiencias fueron hechas con unos 10 metros de tela e impregnadas en hidróxido de sodio de 10 a 60 gramos por litro y con un penetrante a la temperatura de 50°, luego exprimidas entre rodillos de goma a presión que le dejan a la tela una cantidad de solución expresada en gramos igual a su peso, vaporizadas durante 10 minutos con vapor de 100° y luego envuelta en otras telas y estacionada durante 1 hora, luego enjuagadas y secadas sobre ella estiradas se agregó y se tomó el tiempo de humectación, indicado más arriba.

<u>gr/l de hidróxido de sodio</u>	<u>Tiempo de humectación</u>
10	6 segundos
20	3 "
30	casi instantaneo
40	instantaneo
50	"
60	"

De acuerdo con estos datos el mejor valor sería el de 30 gr/l, pues para que la tela pueda someterse a otros procesos debe tener humectación instantánea; en concentraciones mayores de hidróxido resulta poco económico y además es peligroso en concentraciones más altas.

II

BLANQUEO DEL ALGODON

1ª) Blanqueo por hipoclorito

Se preparó un baño de 2 grs Cl activo por litro y se blanqueó en baño: madeja 20:1 a la temperatura de 25° hasta obtención de blanco. La duración del proceso fué de una hora.

Influencia de las variaciones del pH del baño en la velocidad de blanqueo.

Se hicieron varios ensayos de blanqueo variando la reacción del baño por agregados de soluciones de hidróxido de sodio ó ácido clorhídrico de la siguiente manera:

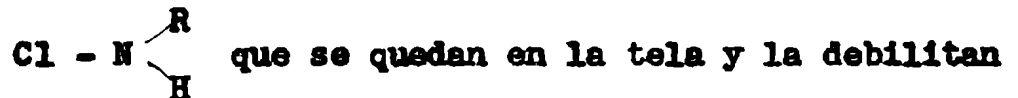
<u>Blanqueo con:</u>	<u>Tiempo de Blanqueo</u>	<u>pH</u>
2 grs. Cl act/l y 0.5 grs/l NaOH	4 horas	12.18
2 grs. Cl act/l y 0.2 grs/l NaOH	2 1/4 hs.	12.0
2 grs. Cl act/l y 0.1 gr /l NaOH	1 h.10'	11.9
2 grs. Cl act/l (sin agregados)	1 hora	11.7
2 grs. Cl act/l y 0.1 gr /l ClH ^{pe.us}	1 hora	8.2
2 grs. Cl act/l y 0.2 gr /l ClH	0 h. 40'	5.8
2 grs. Cl act/l y 0.5 grs/l ClH	0 h. 25 '	2.5

El cuadro anterior demuestra que la velocidad de reacción se acelera con ácidos y retarda con alcalíes.

Mucho álcali aumenta innecesariamente la duración

del proceso. El hipoclorito tiene suficiente alcalinidad como para dar un baño alcalino de velocidad normal. La mercadería no debe contener álcalis (mal eliminados en enjuagues de descruado) o ácidos.

Después del Blanqueo se elimina el hipoclorito por diversas maneras, no por enjuague ya que así no es posible.- Si el algodón está bien lejiado (como debe estarle) no hay formación de cloraminas



usando en estos casos para declarar bisulfito o hidrosulfito de sodio.

Las madejas fueron enjuagadas con agua tibia y luego tratadas con bisulfito de sodio puro 1 gr/l, luego caliente y luego fría para eliminar el hipoclorito.

Influencia en la variación de la temperatura en X. El proceso de blanqueo.

Se hicieron blanqueos a 10° C a 25° C y a 40° (2 gr/l de cloro activo y baño flota 20:1 dando los siguientes resultados:

a 10° C	2 ½ horas
a 25° C	1 hora
a 40° C	40 minutos

Influencia de la variación de la concentración de hipoclorito

		<u>a t° 25° y 1 hora de duración</u>	
con 0.5 gr/l	cloro activo	se obtienen blancos inferiores	
con 1 gr/l	" "	" " " "	
con 2 gr/l	" "	Blanco normal	
con 4 gr/l	" "	30 minutos	

DEGRADACION DE LA FIBRA DURANTE EL BLANQUEO

Absorción de azul de metileno y N° de cobre del algodón blanqueado

Las degradaciones que en el proceso de blanqueo puede sufrir la celulosa son oxidaciones que conducen a formación de oxixelulosa de poder reductor si se forman en medio ácido o neutro, se miden por el N° de cobre y en medio alcalino se forman oxixelulosas de tipo ácido que tienen gran afinidad por el azul de metileno y tiene alta retención de álcali debido a la presencia de grupos carboxílicos.

Absorción de azul de metileno (34)

De 1.5 a 2 grs. de algodón cortado en pequeños trozos se agitan durante 8 horas en un agitador eléctrico de los tipos corrientes con 50 cc. de una solución de azul de metileno que contiene más o menos 0.4 milimoles por litro (una parte de ella se valora previamente comparándola con el testigo que contiene exactamente 0.2 milimoles/litro) en un frasco con tapa esmerilada a temperatura ambiente.

Al cabo de un tiempo se toma parte de la solución y se compara con colorímetro usando la solución de 0,2 milimol por

litro de testigo.

<u>Absorción de azul de metileno en los diferentes blanqueos</u>		<u>Milimoles de colorante por 100 gramos de algodón</u>	
		Antes de Trat. Alcalino	Después de Trat. Alcalino
2 gr. Cl act/l y 0,5 gr/l	NaOH	2.6	2.6
" " " " " 0,2 gr/l	"	2.4	2.2
" " " " " 0,1 gr/l	"	2.4	2.3
" " " " solo		1.8	1.7
" " " " y 0,1 gr/l	ClH <i>Pel.119</i>	2.1	2.1
" " " " " 0,5 gr/l	ClH . "	0.9	0.9
" " " " 1 gr/l	ClH	0.8	0.8

Como las oxixelulosas son solubles soluciones alcalinas a bajas temperaturas (36) ' se trató con hidróxido de NaOH 0,1 N a temperatura ambiente durante 8 horas y luego se determinaron los índices de azul de metileno que figuran en el cuadro.

Determinación del N° de cobre (35)

2.5 grs. de algodón finamente dividido se cubre por una mezcla hirviente de 5 cc. de solución A y 95 solución B en un frasco cerrado con tapa de vidrio que se sumerge en Baño María durante 3 horas. La solución A contiene 10 % sulfato cobre cristalizado. La solución B 5% bicarbonato de sodio y 35% de carbonato de sodio.

El residuo de óxido cúprico-celulosa se recupera y se lava con carbonato de sodio diluido y agua caliente y se extrae sobre Buchner con 15-35 cc de solución conteniendo 140 cc. de sulfúrico P.e 1.84 y 100 grs/l de sulfato férrico amónico, el residuo se lava con sulfúrico 2 N y el filtrado se trata con $MnO_4K_{0.04} N$

1 cc MnO_4K 0,04 N = 2.543 mg. de cobre y el peso en gramos corresponde a 100 gramos de celulosa, valor llamado N° de cobre.

N° de cobre

Determinación del N° de cobre en los diferentes blanqueos

	N° cobre	N° cobre después de Tratam. alcalino
2 gr. Cl act/l + 0.5 gr/l hidróxido de sodio	1.4	0.1
2 gr. + 0.2 hidr. de sodio	1.3	0.1
" " + 0.1 " " "	1.1	0.1
" " +	0.7	0.0
" " + 0.1 gr/l ClH	2.2	0.4
" " + 0.5 gr/l ClH	5.0	0.7
" " + 1 gr/l ClH	4.5	0.5

Influencia del tiempo en la degradación

2 gr Cl act/l = 25°

	N° cobre	Absorción azul metileno
1 hora	0.7	1.8
2 horas	0.7	1.8
4 horas	0.7	1.8
8 horas	1.0	1.8
20 horas	1.2	2.0

Estudio del daño de la fibra

1º) Determinaciones cualitativas. Reacción de Kraiss-Market

Los valores del número de cobre no indican el daño de la fibra, pues si un material blanqueado se trata con álcali, el número de cobre varía considerablemente y también la absorción de azul de metileno.

Un ensayo que no está sujeto a errores es el procedimiento de hinchar la fibra de Kraiss-Market.

Es este un ensayo cualitativo pero seguro, consiste en lo siguiente:

Algunas hilazas de algodón se corta con una tijera y se pone bajo el objetivo del microscopio entre dos vidrios; donde las fibras están se coloca una gota de hidróxido de sodio 30% B6 y se observan las puntas de la fibra que se curvan muy extensamente en el exterior. Esto es signo de que el algodón no está dañado. Si no muestra ninguna contracción el algodón está muy dañado.

El algodón está sano si hay curvación redonda (o semejante a un corcho de sidra) en sectores. Hay 5 grados. No dañado. II Prácticamente no dañado. III Límite admisible. Poco dañado. Muy dañado.

Determinaciones prácticas

Se hicieron determinaciones con las muestras blanqueadas en la siguiente manera:

1)	2 gr/Cl act/l	+ 0.5 NaOH/l	pH = 12.18
2)	"	+ 0.2 "	12.0
3)	"	+ 0.1 "	11.9
4)	"	---	11.7
5)	"	+ 0.1 gr.ClH/l (P.e.l.19)	8.2
6)	"	+ 0.2 "	5.8
7)	"	+ 0.5 "	2.5

Los datos obtenidos fueron:

La fibra más dañada fué la muestra 6 y luego la 5; contrariamente a lo esperado la N° 7 estuvo menos dañada que ellas y, las demás muestras, 4-3-2-1 permanecieron inalteradas, de donde deducimos que:

" El pH neutro o próximo a él son los lugares de la escala donde existe el mayor peligro de daño, por lo que los baños deben ser francamente alcalinos o ácidos."

Determinación cuantitativa del daño de la fibra

Ya se ha indicado en el párrafo anterior los inconvenientes del "número de cobre" y azul de metileno. La mejor determinación cuantitativa de los perjuicios sufridos por la fibra es la medida de la viscosidad de las soluciones cuproamoniacales, pues indica la longitud de la cadena celulósica. Lamentablemente tales determinaciones no pudieron realizarse por carecer el laboratorio de los aparatos necesarios de marcadas exigencias según lo especifica la literatura. (36).

Blanqueo con Tinopal BV

El blanqueo óptico es más conveniente que el realizado por oxidaciones, pues en estos casos se usan agentes enérgicos que pueden dañar la fibra.

1º) El Tinopal BV puede usarse como agente de "azulado" reemplazando a las anilinas usadas para tal fin, como el Azul Irisol de alizarina R o azul de ultramar.

Se usó al finalizar el blanqueo a 40º en 200 p. p.m. en el baño, dando un blanco que aparecía algo más limpio (menos gris) que el obtenido por azulado con la anilina citada.

2º) Como agente de blanqueo.

Se hicieron blanqueos enteros y otros que visualmente se tomaron como medio-blanqueos y luego se repitieron añadiendo Tinopal dando que:

1/2 blanqueo + Tinopal = Blanco total

Se examinaron los blancos después expuestos a la luz durante varios días y no se notaron alteraciones.

Blanqueo con agua oxigenada

El desprendimiento de oxígeno y velocidad de blanqueo dependen de: 1º temperatura, 2º alcalinidad (contrariamente a lo que sucede con el hipoclorito aumentando alcalinidad se aumenta velocidad, blanqueo y 3º estabilizadores.

El estabilizador usado fué silicato de sodio.

Se preparó un baño conteniendo:

agua oxigenada 100 volúmenes	5 gr/l
Hidróxido de sodio	2 gr/l
Silicato de sodio 38.40Be'	3,5 gr/l

y con baño 20:1 se blanqueó la mercadería.

Calentando de maneras diferentes y observando el consumo de agua oxigenada titulando con MnO_4K $\frac{N}{5}$ se hicieron los siguientes aumentos de temperaturas:

Aumento Lineal	Gráfico 1
" Rápido de T_0	" 2
" Lento de temperatura	" 3
" de temperatura con interrupciones	" 4 5
" muy rápido de temperatura y luego lento	" 5 4

Dando los resultados y consumos de agua oxigenada que se indican, ^(gráf 6) con lo que puede elegirse como mejor curva de calentamiento la indicada en gráfico N° 4.

Daño de la fibra en el blanqueo con agua oxigenada

Las determinaciones de índice de cobre y absorción de azul de metileno dieron valores inferiores que los correspondientes para el blanqueo con hipoclorito.

	Nº de cobre	Absorción azul de metileno
Hipoclorito de sodio 2 gr Cl act/l a 25°	0,7	1,0
Agua oxigenada con curva de calentamiento según gráfico 4	0,2	0,6

Acción catalítica del hierro

Una muestra fué manchada con solución de sulfato férrico al 0.5 % y se realizó el blanqueo habitual; luego se eliminó los restos de la mancha con ácido fluorhídrico y se hizo lo mismo con otra madeja en blanco, ambas fueron teñidas con azul SIRIUS G (de la I.G.) al 1% sobre el peso de la mercadería. Esta anilina tiene la propiedad de no teñir la oxiacelulosa y por esto el lugar donde estaba la mancha quedó algo más claro, pero el efecto resulta notable entrando la madeja al baño a 80° C y procediendo de la forma anterior. Esto demuestra que la acción catalítica del hierro descompuso al agua oxigenada en forma violenta originando la oxidación.

CONCLUSIONES

1) Descrude

Las experiencias realizadas con algodones de procedencia argentina indican que para este caso el mejor descrude es aquel que emplea 2 gr/l de hidróxido de sodio, hirviendo durante una hora y media favoreciendo un tratamiento previo de la mercadería con agua caliente de 80 a 100°.

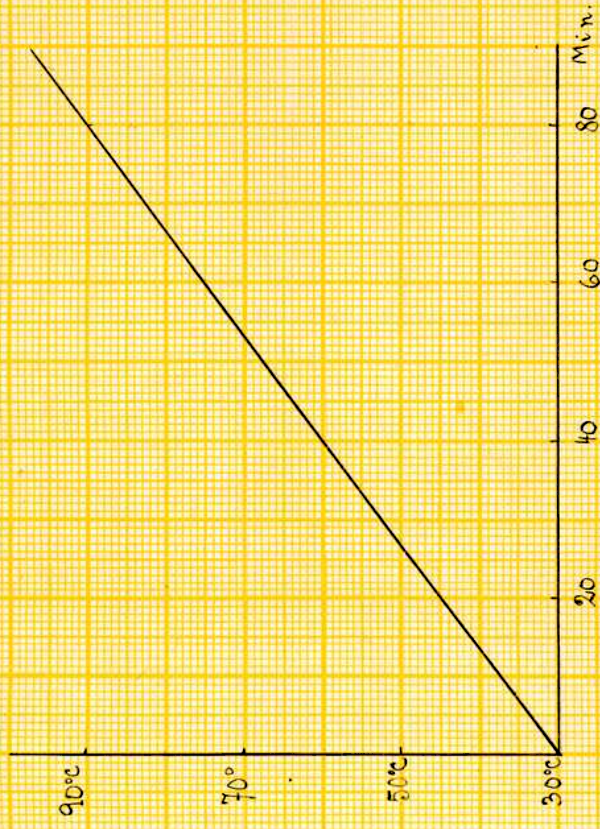
Generalizar es difícil pues los autores a veces no están de acuerdo en la cantidad de materias a eliminar, la razón, prescindiendo de la clase de mercadería, está en que las mismas variedades de algodón de las mismas zonas geográficas y aún de la misma cosecha suelen presentar distintos contenidos de ceras, pectinas, etc. por lo que es necesario el estudio previo en cada caso o por lo menos en un número de ellos.

2) Blanqueo

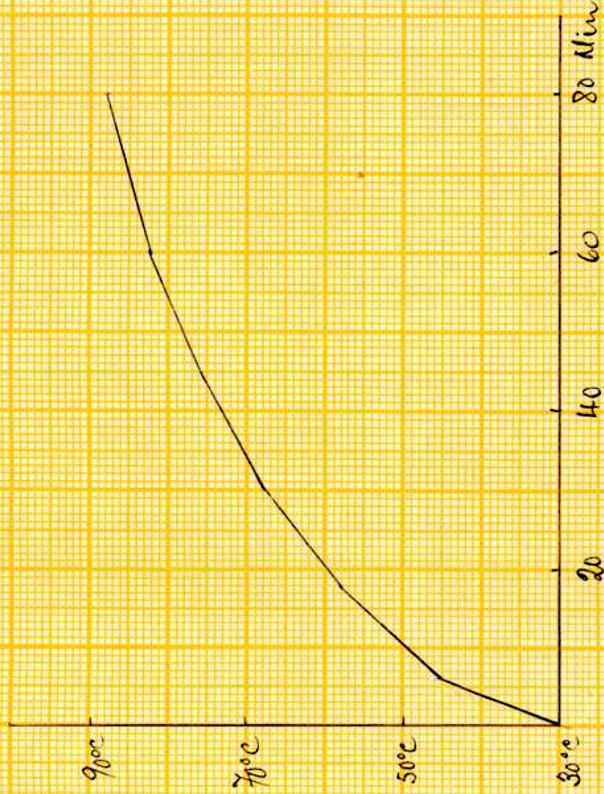
En el caso del hipoclorito teniendo en cuenta el índice de cobre y la adsorción de azul de metileno y el ensayo de Kraus-Market los mejores resultados se obtienen con 2 grs Cl act/litro, sin agregados.

En el caso del agua oxigenada la mejor curva de calentamiento es la de un aumento rápido de temperatura a 80° y luego lento (Gráf. 4) ya que el proceso de descomposición ocurre a partir de esa temperatura y se aprovecha así mejor el oxígeno activo.

Los consumos de agua oxigenada en cada curva de calentamiento están representados en el gráfico N° 6.



1 Aumento lineal de
temperatura



(2)

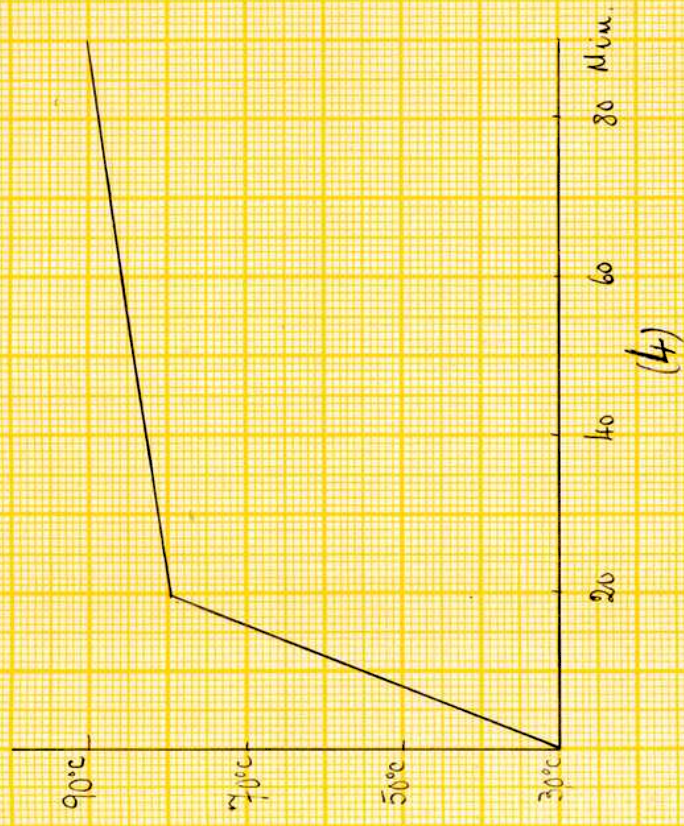
Aumento Rápido de
Temperatura



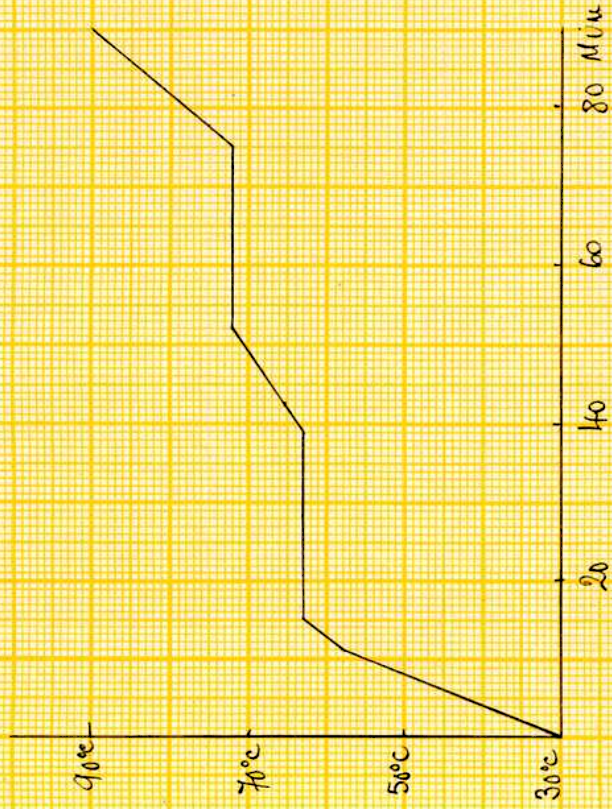
(3)

Acumulo Lento de
Temperatura

Lápida

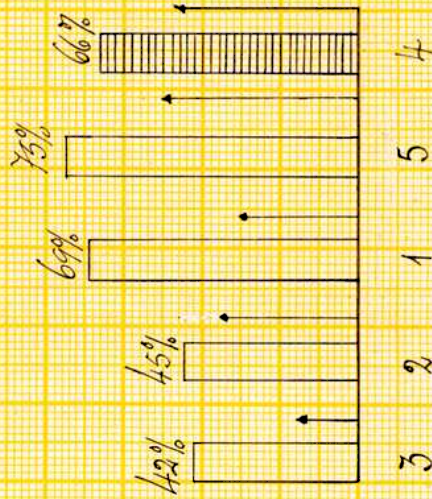


Incremento Muy Rápido y luego
Lento de Temperatura



(5)

Aumento de Temperatura
Con Interrupciones



(6)

Flèche = Grade de flanco
Retângulo = Consumo de
água oxigênio
da eu gráficos

Entre los distintos blancos obtenidos en las diferentes curvas de calentamiento se destacan los de las curvas N° 4 y N° 5 sobre los de las curvas 1-2-3.

Los diferentes grados de blanco que representan las flechas del gráfico N° 6 en escala fueron determinados por Mecheels (27).

[Handwritten signature]

ALGODON ARGENTINO (38)

La producción y consumo de la fibra de algodón ha sufrido a partir de 1932 notables aumentos en concordancia con el desarrollo industrial de la Nación como lo indican las siguientes estadísticas:

<u>Consumo</u>	<u>Producción</u>
1932 a 1936 = 15346 Toneladas	51510 toneladas
1937 a 1941 = 36187 "	56487 "
1942 a 1946 = 68354 "	88476 "

El plan de Gobierno para 1947-1952 establece que la producción deberá alcanzar aproximadamente 80.000 toneladas de hilados anuales, esta cantidad significa 100.000 toneladas de algodón que teniendo en cuenta la demanda externa siempre creciente por el algodón Argentino llegará a las 130.000 toneladas.

Con la creación en 1935 de la Junta de Algodón denominada desde 1944 Dirección de Algodón se han logrado notables mejoras en la producción y comercialización del producto. Mejoras de producción debidas en su mayor parte a la selección de variedades y su difusión que ha elevado los rendimientos de fibra por tonelada de algodón bruto de 269 Kgs. obtenidos en 1934-35 a 331 Kgs. en 1944-45, es decir que el rendimiento se superó en un 25%.

Es interesante también destacar que la Dirección de Algodón ha estudiado las regiones del país estableciendo que unas 4.000.000 de hectareas entre las que se hallan casi toda la provin-

cia de Buenos Aires y gran parte de la Gobernación de La Pampa son aptas para este cultivo, cifra muy superior al area actual de siembra que es de 400.000 Has. Si además se tiene en cuenta los buenos precios de los últimos años y el incremento de la industria textil hacen de este cultivo una fuente de singular riqueza.

VARIETADES QUE SE CULTIVAN EN EL PAIS

a) Varietales de fibra corta

Las variedades de mayor difusión son las "Upland" americanas de longitud de fibra mediana: 24 mm, valor promedio, Deltapine 14, Deltapine 12, Stoneville 5A, Stoneville 2B, Las Breñas 16, Juntalgodón Brebbia, Las Breñas 92, Saenz Peña 4, Mascías 017 y La Banda 012 figuran entre las variedades más importantes cultivadas en la zona algodonera del Chaco, Formosa, Corrientes, Santiago del Estero, Sante Fé, Misiones y Tucumán.

b) Varietales de fibra larga (Goss.Hirsutum)

Tiene una longitud de fibra de 29 a 30-31 mm. y se cultivan en zonas bajo riego: Catamarca, Salta, Jujuy, La Rioja y Córdoba.

Las principales variedades son:

Coker Wilds	11
" "	15
" "	18
Catamarca	321

Variedades de fibra larga (Goss Barbádense)

Estas variedades, a las que pertenecen el algodón de Sea Island, egipcio, Peruvianum (del Perú) no tienen por el momento posibilidades de cultivo en gran escala.

DATOS ANALITICOS

Los datos analíticos existentes hasta la fecha sobre algodones argentinos se refieren a las determinaciones tecnológicas de rutina, índice de semilla, índice de fibra, longitud de fibra y carácter por variedades y agromías.

Estos datos permiten después de varios años tener los valores máximos, mínimos y medios y apreciar la calidad de algodón obtenido en una cosecha dada, pudiendo además seguir con ellos la evolución del mejoramiento del material de siembra si las oscilaciones fueran debidas a factores genéticos o ambientales dado que ambos inciden en la expresión de los caracteres heredables.

Métodos de Laboratorio

Se realizan con 150 gramos de material minuciosamente mezclados obtenidos de la siguiente manera: se toman al azar 100 semillas del medio y ambos extremos de los lóculos y se llevan a una desmotadora de rodillo donde se separa la fibra de la semilla. Se pesan ambas separadamente obteniéndose los índices respectivos (índice de semilla es el peso en gramos de 100 semillas, índice de fibra es el peso de la fibra de 100 semillas) en base a los cuales

se determina por medio de tablas el tanto por ciento de fibra.

La longitud se mide en mm. con una regla milimetrada en la fibra previamente peinada a mano.

El caracter se aprecia por la impresión táctil y la resistencia a la rotura de la fibra de la muestra peinada para la determinación de la longitud.

Se valora de 1 a 3 - 1 es bueno, 2 regular y 3 malo.

RESULTADOS OBTENIDOS CON VARIEDADES DIVERSAS EN DIFERENTES
REGIONES

Variedad Deltapine 14

	Ind. fibra	Ind.semilla	% fibra	Long.mm.	Caracter
<u>Chaco</u>					
Año 44-45	4,8-5.2	7.-8,1	38,1-40.7	22-24.4	1-1.6
" 45-46	5.4-5.8	9.2- 9.6	36.5-37.8	23-24.4	1-1.2
<u>Formosa</u>					
Año 44-45	5 -5.2	7.9-8.4	37.7-39	23.3-25.1	1.2-1.5
" 45-46	5.7-6	8.2-9.4	38.1-39.1	23.6-24.6	1.1-1.4
<u>Sgo.del Estero</u>					
Año 44-45	6 -6.3	9.7-10	38.5-38.8	23- 24.3	1.2-1.6
" 45-46	5.2-5.9	8.7-9.4	37.3-38.6	25	1

Ind.fibra Ind.semilla % fibra Long.mm. Caracter

Santa Fé

Año 44-45	5.5	8.9	38.2	24.6	1
" 45-46	5.8	9	39.3	23	1

Variedad Deltapine 12

Corrientes

Año 44-45	4.2	7.6	35.8	23.8	1.6
" 45-46	6	10.1	37.1	23.5	1.2

Chaco

Año 44-45	4.5-5.7	7.1-9.1	34-40.1	22.2-24.0	1-1.6
" 45-46	4.9-5.6	8.2-10.7	35.6-37.9	22.6-24.6	1-1.2

Santa Fé

Año 44-45	6.1	9.9	38	24.2	1
" 45-46	5.6	8.4	39.3	23.8	1.0

Variedad Stoneville 5 A

Chaco

Año 44-45	4.8-5.2	8.5-8.6	36.1	23.4	1.5
" 45-46	5- 5.4	10-10.7	33.3-34.1	23.1-23.9	1-1.4

Sgo.del Estero

Año 44-45	4.5	7.7	36.6	23.1	1.3
" 45-46	5.3	9.6	35.5	23-24	1-1.6

Variedad La Banda 012

	Ind. fibra	Ind.semilla	% fibra	Long.mm.	Caracter
<u>Chaco</u>					
Año 44-45	5.4	8.6	38.3	22.2	1.8
" 45-46	5.2	10.1	35.4	22.7	1.5
<u>Sgo. del Estero</u>					
Año 44-45	5.8	9.1	38.9	23.6	1.3
" 45-46	6.4	10.8	37.4	25.4	1.1

Variedad Stoneville 2 B

<u>Chaco</u>					
Año 44-45	4.6-4.9	7.7-8.5	34-37.7	22.5-23.3	1.5
" 45-46	4.7-5.3	10.6-10.8	30.9-32.9	24.8-24.9	1.0-1.1

Variedad Juntalgodon Brebbia

<u>Sgo. del Estero</u>					
Año 44-45	6.7-7.2	10.3-11	36.8-39.1	23.9-25.3	1.1
" 45-46	6.5	10.7	37.9	24.3	1.0

Variedad Coker Wilds 11
(fibra larga)

<u>Catamarca</u>					
Año 44-45	5.2	13.1	30.9	30	1
" 45-46	5.1	9.9	33.7	27.9	1

BIBLIOGRAFIA

Se encuentra en Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales o Asociación Química Argentina; el ' es propio del autor)

- (1) ' S.R. Trotman and E.R. Trotman - The Bleaching, Dyeing and Chemical Technology. London 1946 pág. 90-94
- (2) ' Matthey's - Textile Fibers 5a. Edición 1947 pág. 201
- (3) ' Matthey's - obra citada pág. 198
- (4) ' Matthey's - obra citada pág. 204
- (5) R.F. Nickerson - Cotton Fibers Constitution. Structure and Mechanical Properties . Ind. Eng. Chem. 32 1454 - 1940
- (6) Emil Ott - Cellulose and Cellulose derivatives. Editorship pág. 293 y sig.
- (7) ' Matthey's - loc. citada pág. 213
- (8) Anderson y Kerr - Ind. Eng. Chem. 30 - 48 - 1938
- (9) ' Matthey's - pág. 215
- (10) Berkley y Kerr - Estructura y plasticidad de las fibras de algodón verde. Ind. Eng. Chem. 38- 304- 1946
- (11) ' Mary Anna Grimes - Textile World 2-161-1945. Luz polarizada para el test de madurez del algodón.
- (12) Heuser and Green - Behaviour of Cotton Fiber with Ammonium oxalate and cuproammonium solution. Ind. Eng. Chem. 33- 868- 1941.
- (13) ' Matthey's - obra citada pág. 277
- (14) ' Trotman and Trotman - obra citada pág. 110 y sig.
- (15) Dorée y Dyer - J. Soc. Chem. Ind. 36-2- 1917
- (16) ' Matthey's - obra citada pág. 273
- (17) Ott - obra citada - Pectin pág. 444
- (18) J. Am. Chem. Sec. 49 - Proc. 37- 1927

- (19) J. Am. Chem. Soc. 46- 145- 1924
 - (20) Bioch. J. 19-257- 1925
 - (21) J. Soc. Chem. Ind. 44 - 253 T 1925
 - (22) Behaviour of Cotton Fiber citada en (12)
 - (23) W. Tonn y Schoch - Ceras del algodón. Propiedades y constituyentes. Ind. Eng. Chem. 38-413-1946
 - (24) (Com. Div. Cell. Chem. of Am. Chem. Soc.) The Preparation of Standard Cotton Cellulose and the Proposed Methods of Analysis. Ind. Eng. Chem. 15- 748 - 1923
 - (25) Journal of Research National Bureau of Standards 21-609-1938
 - (26) 'S.R. Trotman and Thorp - Alkali Boiling General consideration of the Principles of Bleaching and Finishing of cotton - pág. 283
 - (27)' Von Otto Mecheels - Praktikum der Textilveredlung - Berlín (1940) pág. 13 y sig.
 - (28)' id. anterior pág. 31 y sig.
 - (29) Kaufman - Berichte 65-179 (1932)
 - (30)' Textil Rundschau N° 6 año 1947 pág. 212
 - (31)' Le Tinopal BV folleto - J. R. Geigy S.A. Bale
 - (32)' Textile World July 1941 y January 1944 pág. 76 - "Continuous open-width Peroxide Bleaching"
 - (33)' Textile World octubre 1947 pág. 106. "Efficiency and Flexibility Offered by Finishing Rauges"
 - (34)' S.R. Trotman and E.L. Thorp - The Principles of Bleaching and Finishing pág. 470. (London 1927)
 - (35)' Emil Ott - Cellulose and Celulose derivates - pág. 125
 - (36) R.T.Mease - "Measurement of the apparent Fluidity of Dispersion of cellulose en cuproamonium solution" J. Natl. Bureau of Standards vol. 22 - Marzo 1939, pág. 271.
 - (37) Cartilla para el cultivo del Algodonero. Secret. Ind. Com. (Dirección Algodón) Bs. As. 1947.
-