Biblioteca Digital
F C E N - U B A

BIBLIOTECA CENTRAL LUIS F LELOIR
BIBLIOTECA CENTRAL LELOIR
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES UBA

Tesis de Posgrado

Algunas investigaciones sobre los petróleos argentinos

Longobardi, Ernesto

1909

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:
Longobardi, Ernesto. (1909). Algunas investigaciones sobre los petróleos argentinos. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0061_Longobardi.pdf

Cita tipo Chicago:
Longobardi, Ernesto. "Algunas investigaciones sobre los petróleos argentinos". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1909.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0061_Longobardi.pdf

EXACTAS UBA
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

UBA
Universidad de Buenos Aires

Dirección: Biblioteca Central Dr. Luis F. Leloir, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires. Intendente Güiraldes 2160 - C1428EGA - Tel. (++54 +11) 4789-9293

Contacto: digital@bl.fcen.uba.ar

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES

FCEFN-BA

ALGUNAS INVESTIGACIONES

SOBRE

LOS PETROLEOS ARGENTINOS

TESIS

para optar al grado de Doctor en Química, por el ex-alumno

ERNESTO LONGOBARDI

Ex-Químico de la Oficina Química Municipal,
Químico de la Oficina Química Nacional, Jefe de trabajos industriales de química
de la Escuela Industrial de la Nación, Jefe de trabajos
prácticos de Físico-química de la Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales.

Tesis: 61

BUENOS AIRES
ESTABLEC. GRÁFICO, P. J. MÁRQUEZ, CUYO 1346
1909

La Facultad no se hace solidaria de las opiniones manifestadas en las tesis.

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FISICAS Y NATURALES

DECANO.

Ingeniero Otto Krause.

VICE-DECANO.

Ingeniero Juan F. Sarhy.

CONSEJEROS.

Ingeniero Luis A. Huergo.
» Eduardo Aguirre.
» Emilio Palacio.
» Julián Romero.
» Luis J. Dellepiane.
» Eduardo Latzina.
» Agustín Mercau.
Doctor Carlos M. Morales.
» Atanasio Quiroga.
» Ildefonso P. Ramos Mejía.
» Angel Gallardo.
Ingeniero Julio Labarthe.
» Lorenzo Amespil.

DELEGADOS AL CONSEJO SUPERIOR UNIVERSITARIO

Ingeniero Luis J. Dellepiane.
» Agustin Mercau.
Doctor Carlos M. Morales.
Ingeniero Eduardo Aguirre

SECRETARIO.

Ingeniero Pedro J. Coni.

FCEFN-BA.

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FISICAS Y NATURALES

ACADÉMICO HONORARIO.

Ingeniero Guillermo White.

ACADÉMICOS.

Ingeniero Santiago Brián.
Doctor Juan J. J. Kyle.
» Rafael Ruiz de los Llanos.
» Manuel B. Bahia.
Ingeniero Otto Krause.
» Juan F. Sarhy.
» Luis A. Huergo.
» Eduardo Aguirre.
» Emilio Palacio.
» Julián Romero.
Doctor Eduardo L. Holmberg.
» Carlos M. Morales.
» Atanasio Quiroga.
» Angel Gallardo.
» Ildefonso P. Ramos Mejia.

Profesores Titulares

Ing.	Juan de la C. Puig	*Complementos de Aritmética y Algebra.*
»	José S. Sarhy	*Compl. de Geometria y Trigonometria.*
»	Carlos Paquet	*Dibujo lineal y á mano levantada.*
»	Ricardo J. Martí	*Dibujo lineal y á mano levantada.*
	Carlos D. Duncan	*Algebra superior y Geometria analítica.*
»	Juan F. Sarhy	*Geometria proyectiva y descriptiva.*
»	Juan Rospide	*Construcción de edificios.*
»	Armando Romero	*Dibujo lav. de planos*
»	Juan Darquier	*Estática gráfica.*
»	Lorenzo Amespil	*Geometria descriptiva aplicada.*
»	Emilio Palacio	*Topografia. Cam ord. y mat. de construc*
»	Emilio Candiani	*Cálculo de las const. y Puerto y Canales.*
	Julio Labarthe	*Resistencia de Materiales.*
	Eduardo Aguirre	*Miner. y Geolog. y Tecnologia del calor.*
»	Horacio Pereyra	*Dibujo de Arquit. y Arquitect. (I. C.)*
»	Vicente Castro	*Construcciones de mamposteria.*
	Julián Romero	*Hidráulica.*
»	Luis J. Dellepiane	*Geodesia.*
»	Otto Krause	*Const. de máq.—Tecnolg. mec. y Teoria de los mecanismos.*
»	Agustín Mercau	*Hidráulica agricola é Hidrologia.*
	Domingo Selva	*Construcciones de Arquitectura.*
»	Mariano J. Cardoso	*Geom. Descrip. y Perspectiva y Sombras.*
»	Fernando Segovia	*Construcción de puentes y techos.*
»	Alberto Schneidewind	*Ferrocarriles*
»	Eduardo Latzina	*Reguladores, turbinas y máq. agricolas.*
»	Eduardo M. Lanús	*Arquitectura 1er curso.*
»	Pablo Hary	*Arquit. 2°. curso y Teoria de la Arquitec.*
	Mauricio Durrieu	*Proyectos, Dirección de Obras. Legisl.*
	Jorge Duclout	*Teoria de la Elasticidad.*
Dr.	Manuel B. Bahía	*Compl. de Física y Electrotecnica.*
	Ignacio Aztiria	*Complementos de Matemáticas.*
»	Idefonso P. Ramos Mejía	*Cálculo infinitesimal 1°. y 2°. cursos.*
	Atanasio Quiroga	*Quim. anal. rel. á mat. de const. y Quim. anal. aplicada.*
	Carlos M. Morales	*Mecánica racional.*
»	Eduardo L. Holmberg	*Botánica General*
»	Angel Gallardo	*Zoologia.*
»	Enrique Herrero Ducloux	*Quimica analítica especial.*
»	Julio J. Gatti	*Quimica orgánica*
»	Claro C. Dassen	*Geometria descriptiva (arquitectos)*
»	Enrique Poussart	*Complementos de Quimica.*
Don	Alejandro Cristophersen	*Arquitectura 4°. curso.*
»	Eduardo Le Monnier	*Arquitectura 3er. curso.*
»	Jacques Dunant	*Historia de la Arquitectura.*
»	José Carmignani	*Dibujo de ornato.*
»	Ernesto de la Cárcova	*Dibujo de figura.*
»	Torcuato Tasso	*Modelado,*
Dr.	Horacio Damianovich	*Físico-quimica.*
Ing.	José A. Medina	*Física general.*
»	Alfredo Galtero	*Construcciones 1er. curso.*
»	D. Luciáno Hauman Merck	*Microbiologia*
Dr.	Cristóbal Hicken	*Botánica especial*
Ing.	Alfredo Galtero	*Construcciones, 2° curso*

PADRINO DE TESIS

Señor D. Agustín Barbagelata

Director de la Oficina Química Nacional

A mis padres

Señores Consejeros

Señores Profesores

No sin cierto temor me presento ante vosotros, á sostener la última y tradicional prueba, con la que aspiro el tan honroso título de Doctor en Química de la Universidad de Buenos Aires.

Este temor, producido por la inseguridad en que me hallo de haber elegido y desarrollado acertadamente el tema que os presento, es, felizmente para mi, aminorado por el recuerdo de las opiniones con qué repetidamente me habeis ilustrado en vuestros cursos, por lo que os agradezco infinitamente, y con las que me habeis inculcado la idea, de que puede considerarse obra útil, aquella que se propone, por el estudio de los numerosos productos naturales, llamar la atención de las actividades industriales para encauzarlas hacia su racional explotación.

Guiado por esta idea, he elegido el estudio de los petróleos argentinos como tema de tesis, y aunque este producto no sea hoy objeto de una industria en este país, es evidente que la "cuestión petrolífera" se agita vivamente en la actualidad, realizándose una cantidad de trabajos de exploración en diversas regiones, que permiten esperar que el hallazgo de algún yacimiento explotable en grande escala coloque de un momento á otro al petroleo entre los productos nacionales que deban ser considerados con el mayor interés, tanto por los hombres de ciencia, como por los industriales.

No pretendo haber conseguido aquel propósito, que por lo demás depende de un sin número de factores esenciales, y me consideraría satisfecho si este modesto trabajo, provocara nuevas y más fecundas investigaciones sobre los petróleos argentinos.

Permitidme antes de terminar, cumplir con imperiosos deberes.

Jamás como en este momento, sentiré tanto, la desaparición del inolvidable profesor Dr. Luis Ruiz Huidobro, mi ex-Gefe en la Oficina Química Nacional, quien siempre me alentó y ayudó durante el curso de mis estudios.

Al Sr. D. Agustín Barbagelata, Director de la Oficina Química Nacional, agradezco intensamente las facilidades que me ha dado para realizar este trabajo en el laboratorio de dicha repartición y el honor que me dispensa al acompañarme en este acto.

Al Sr. D. Salvador Mesquita, director-proprietario de la revista "Ciencia é Industrias," antes "Geología y Minas," á cuyos conocimientos en todo lo relacionado con las cuestiones mineras y al auxilio de su rica biblioteca que siempre tuvo amablemente á mi disposición; debo el haberme facilitado enormemente mi tarea, dirijo las expresiones de mi más profundo reconocimiento.

Lo mismo hago para los Sres. Ing. Otto Krause, D. Guillermo E. Dankert é Ing. Rodolfo Reichart, Presidente del directorio Director-gerente y Director-técnico respectivamente de la Compañía Nacional de Aceites, por las atenciones que han tenido conmigo, permitiéndome la realización de parte de este trabajo en la refinería de petróleo que dicha Compañía posee en Campana y facilitándome gran cantidad de datos muy importantes para este estudio.

Agradezco también al Dr. José F. Montellano, poseedor de importantes concesiones petrolíferas en Yacuiva (Bolivia), por haberme suministrado informes y muestras de esos terrenos, que me han permitido extender mis investigaciones, hasta los petróleos de las zonas limítrofes á la República Argentina, lo que me ha conducido á algunas conclusiones relativamente interesantes.

A mi amigo el Sr. Nicolás Camus, mi agradecimiento por el trabajo que se ha tomado poniéndome al tanto de la mayor parte de la bibliografía alemana citada en este estudio y por la ejecución de los dibujos que lo acompañan; lo mismo á mis compañeros de oficina Sres. Raul Wernicke y Alfredo Sordelli por la ayuda que me han prestado en algunas experiencias.

INTRODUCCIÓN

Hace aproximadamente treinta años que mi distinguido profesor, el Dr. Kyle, analizó por encargo del Gobierno Nacional, un petróleo de la Provincia de Jujuy, cuyos resultados expuso en una conferencia que dió en la Sociedad Científica Argentina, llamando al mismo tiempo la atención sobre la conveniencia que había de interesarse en la explotación de este producto en este país.

Desde entonces se han efectuado numerosos análisis y ensayos de petróleos argentinos de distintas procedencias, con el solo objeto de determinar la cantidad de productos industriales que podrían suministrar; pero faltaba un trabajo de conjunto, que además de perseguir ese mismo fin, se propusiera estudiar estos petróleos detenidamente y deducir por su comparación con los más importantes de Norte América, Rusia y Galitzia, á cual de ellos se asemejaban en sus propiedades y composición.

Con objeto de llenar esta laguna, nos propusimos dicho estudio, teniendo en cuenta desde un principio que para realizarlo era condición indispensable conseguir resultados rigurosamente comparables con los que pretendíamos tomar por guia. Esta ha sido la idea fundamental de este trabajo y que no hemos perdido de vista ni un sólo momento.

Los métodos que hemos empleado han sido elegidos convenientemente, evitando sin embargo, entrar en largas descripciones y críticas que nos hubieran hecho alterar la índole que desde un principio pensábamos dar á este trabajo.

PRIMERA PARTE

Distribución Geográfica y Geológica de los Yacimientos Petrolíferos

CAPITULO I

Yacimientos petrolíferos extranjeros

Generalidades

El petróleo, nafta ó aceite mineral, es un producto muy abundante en la naturaleza, donde se le encuentra ya surgiendo espòntáneamente á través de las rocas ó hendiduras de las mismas; ya á consecuencia de perforaciones practicadas á distintas profundidades á través de la corteza terrestre, por donde sale acompañado, casi siempre, por soluciones salinas y productos muy volátiles, aún gaseosos, á veces con tal abundancia, que constituyen verdaderas fuentes de gases utilizables.

Los petróleos son líquidos dotados de un olor particular y de un color variable según su procedencia, y poseen, la mayoría de las veces un dicroismo más ó menos acentuado. Generalmente menos densos que el agua, su peso específico varía, como veremos más adelante, entre muy amplios límites.

Las antiguas acumulaciones superficiales de petróleo, oxidándose por contacto prolongado con el aire, y perdiendo por evaporación los productos más volatiles, han originado los depósitos de betunes y asfaltos que tanto abundan en las regiones petrolíferas.

El petróleo se encuentra principalmente en las formaciones geológicas superiores al grupo arcaico y por lo tanto, desde

las formaciones silúrica y devónica, hasta la terciaria y aun hasta la aluvional.

La inclinación de los terrenos juega un rol preponderante sobre la manera como está acumulado el aceite. Por regla general, no se encuentran los pozos ricos más que en el fondo de las capas inclinadas; así es que en el Canadá en que éstas son horizontales, se encuentra menos petróleo que en Pensilvania y Ohio, donde las rocas oleíferas se sumergen debajo del devónico y silúrico.

La presencia del aceite mineral no tiene ninguna relación con la edad geológica de las capas petrolíferas.

La situación de los yacimientos es, casi siempre, próxima á la de las grandes cadenas de montañas y paralela á sus principales crestas; como p. ej., en Rusia donde los yacimientos corren á lo largo del Cáucaso y en Pensilvania á lo largo de los montes Alleghanis. Existen sin embargo numerosas excepciones; p. ej. los yacimientos muy productivos de Missouri, Texas, Luisiana, Kansas, Indiana y otros.

La colocación de los yacimientos petrolíferos argentinos obedece, como veremos, á esta regla general; notándose á primera vista el paralelismo existente entre la cordillera de los Andes y la línea que une los yacimientos de Jujuy, Salta, Mendoza y Neuquen; que no comprende sin embargo, la zona petrolífera recientemente descubierta en Comodoro Rivadavia (Chubut), situada sobre la costa del Atlántico; constituyendo por lo tanto, una excepción en la regularidad de disposición de los demás yacimientos argentinos.

Otros factores influyen sobre la riqueza de un terreno petrolífero á saber: 1o. la existencia de una roca porosa y su extensión. 2o. que esta roca porosa tenga una cubierta impermeable. 3o. la extructura tectónica en la que las fracturas, así como los pliegues pueden tener su importancia. 4o. la calidad más ó menos acuífera de la roca.

El plegado de las capas oleíferas forma parte, sin duda alguna, de las influencias tectónicas más importantes sobre la riqueza del yacimiento. En efecto se ha observado en numerosas regiones que el petróleo se halla acumulado en los anticlinales mientras que los sinclinales están llenos de agua. Esto

parecerá natural puesto que en todos los vasos comunicantes los líquidos se depositan por orden de sus densidades. Sin embargo la llamada teoría anticlinal no se ha fundado sobre esta ley física bien conocida, sino sobre la observación efectuada en diversos campos petrolíferos por Oldham, Sterry Hunt y sobre todo, por Hofer quien la ha desarrollado ampliamente mostrando en la generalidad de los casos la coincidencia de las líneas de manantiales de petróleo con el eje de los anticlinales.

La favorable influencia de los anticlinales y de las ondulaciones sobre la riqueza en petróleo ha sido reconocida además por numerosos geólogos en los yacimientos de Estados Unidos, Cáucaso, Rumania, Calitzia, Italia, Japón y muchísimos otros.

Yacimientos de los Estados Unidos

La Pensilvania es la región de los Estados Unidos donde se perforó el primer pozo industrial de petróleo en 1859 y después de esta época ha ocupado un lugar prominente entre los estados productores de petróleo; habiéndose alcanzado á perforar en su territorio no menos de 70.000 pozos, de los cuales 33 por ciento no han producido nada.

Hasta 1875 no se ha explotado petróleo más que en este Estado y en el de Nueva York.

Después de 1875 los Estados de Ohío, Virginia del oeste, California y Colorado, contribuyeron considerablemente en la producción y más tarde aún otros Estados comenzaron á explotar sus fuentes petrolíferas.

Según Fuchs y De Launay (1), la región del petróleo pensilvánico se extiende sobre unos cincuenta kilómetros de ancho, entre el lago Erie y los montes Alleghanis, en la prolongación de la depresión del San Lorenzo, paralela á los grandes pliegues de la región.

Los pozos de aceite están agrupados en un cierto número de distritos, que son de norte á sur grupo Mac Kean, grupo Warren, grupo de Venango de Lawrence grupo de Butler.

La cuenca del río Alleghani, afluente del Ohío y que atraviesa sucesivamente los distritos de Brandford, Forest, Ve-

(1) *Traité des gites minéraux et métallifères.*

nango y Butler, es sobre todo rica en aceite mineral; las fuentes de gases naturales están agrupadas sobre todo al Este y al Sur de Pittsburg.

Todos los terrenos de la región petrolífera forman capas muy regulares, afectando una inclinación general hacia el Sur-Oeste. Los niveles en que ha sido hallado el petróleo van desde el piso devónico de Portage Chemung al terreno hullero de Pensilvania. Un sondaje efectuado cerca de Pittsburg ha establecido que el terreno hullero y antracífero está superpuesto regularmente al devónico, constituído por tres zonas petrolíferas separadas por esquistos y que el terreno se divide de una parte en esquistos y rocas pobres en petróleo y por otra en arenas y areniscas ricas en él.

Sobre la prolongación de la línea de los yacimientos petrolíferos de Pensilvania, se encuentran los del Canadá; ellos son anteriores á los de Pensilvania y están clasificados según los autores, ya en el silúrico inferior, ya en la base del cámbrico. El aceite del Canadá contiene gran cantidad de restos de molúscos y crustáceos y una pequeña cantidad de vegetales marinos encerrados en las cavidades del calcáreo. Las principaes fuentes están situadas entre Dereham y Enniskillen.

Se puede considerar como ramas de un mismo yacimiento, los terrenos petrolíferos que partiendo del Noroeste, en el Estado de Nueva York atraviesan la Pensilvania en la dirección de Suroeste para terminar en la Virginia del oeste y Ohio.

En 1860 numerosos sondages indicaron la existencia de gases naturales y de petróleo en diversas regones del E. de N. York y especialmente sobre los bordes del lago Erie, una parte del cual pertenece á la Pensilvania. Los gases se utilizaron en diversos puntos, pero la industria del petróleo no se desarrolló más que hacia el Sur del Alleghani, en la región de Richburg.

La producción del aceite en esta región, poco abundante en 1889, se duplicó después de esta época, la que se envía en su mayor parte, por medio de tubos de hierro (pipes-lines), para ser refinada á la usina que la Standard Oil Company posee cerca de Nueva York.

A ocho ó diez millas hacia el Oeste, en el Estado de Nueva York, comienza la cuenca de Brandford, que se extiende sobre todo en la Pensilvania. Durante largos años ha sido el más

productivo de todos los yacimientos, pero ha disminuído considerabemente de importancia en los últimos tiempos.

La densidad de los petróleos de Brandford es raras veces superior á 0.815, encontrándose pozos que dan aceites de 0.800 y aun 0.797 de densidad.

Brandford es uno de os centros principales de la industria petrolífera de los Estados Unidos. La Tyde Water y otras compañías tienen allí grandes refinerías y el punto de partida de diversas "pipes-lines" para Nueva York, Milton, Pittsburg, Búfalo, Boston, etc.

Los pozos tienen en esta región 1.500 á2.000 pies de profundidad.

A veinte millas hacia el Oeste comienzan los territorios reunidos bajo el nombre general de Middle Country. Al Norte están los yacimientos, ricos en otros tiempos, de Warren, Clarendon, Stonehan, Thiona. El rendimiento ha disminuído; sin embargo es todavía muy importante.

En general los aceites de esta región tienen color ámbar y su densidad oscila de 0.786 á 0.795. El aceite de Thiona, que es poco abundante, es claro y poco denso y se puede utilizar directamente.

Los pozos no tienen más que de 800 á 1.000 pies, suministrando algunos de ellos aceites pesados, utilizables directamente como lubrificantes.

Dirigiéndose hacia el Oeste se encuentra la región de Crawford, en cuya parte Sur se hallan Titusville y Churchrun, que han dado abundantes cantidades de petróleo, desde la perforación del pozo Drake hasta el año 1884.

Al sur de los yacimientos precedentes se encuentran los que bordean el valle de Oil Creek, célebre por haber sido la primera región de los Estados Unidos donde se descubrió el petróleo. Este valle está totalmente cubierto de perforaciones, en la actuaidad casi abandonadas.

Al sur de la región de Crawford se halla la de Venango, que ha sido hasta el año 1884 bastante productiva. También en esta región se encuentran fuentes de petróleos muy diferentes. La mayor parte suministran aceites comunes, pero algunas dan aceites pesados. Las densidades acanzan frecuen-

temente á 0.815, 0.820 y aun más. Uno de ellos, producido por el pozo Franklin, es mucho más denso y es explotado desde hace muchos años, sin que el rendimiento del pozo sufra una disminución sensible. Su densidad es de 0.885 á 0.898 y por no tener substancias perjudiciales y no congelarse aún á 30 bajo cero se le utiliza como lubrificante, sin previa elaboración la mayor parte de las veces. Los pozos que dan aceites pesados son poco profundos.

Siguiendo más al Sur se halla una larga faja de terrenos petrolíferos dirigida del NE. al SO., situada en los distritos de Clarion, Butler y Armstrong.

Esta región de poca anchura es la que ha suministrado desde 1865 hasta 1887 una gran parte de la producción pensilvánica, habiéndose formado en el centro de ella una ciudad importante denominada Parker, centro del mercado de la región; por lo que se designan los petróleos de esta procedencia con el nombre de Parker oil.

El aceite proviene de capas de arenas diferentes. Su densidad desciende algunas veces á 0.788; lo más á menudo es un poco superior á 0.800, debido á que son pobres en esencias; pero como están muy poco cargados de productos pesados y por consecuencia contienen mucho kerosene, estos aceites son muy buscados para la exportación á Francia y España.

Existen en el territorio de Armstrong algunos pozos, de escaso rendimiento, que son notables por el hecho de que los aceites que producen son apenas coloreados y de una densidad de 0.780 al estado natural. Este petróleo bruto, que por su naturaleza y pureza es semejante al kerosene, es consumido directamente en el país sin tratamiento alguno.

Al Este del gran yacimiento de Parker se ha descubierto en los alrededores de Smiths Ferry, un aceite de débil color amarillo ámbar, cuya densidad es de 0.778 y que puede quemar convenientemente en las lámparas.

Avanzando hacia el SO. se encuentra el territorio de Washington, donde se halla el yacimiento de Mac-Donald, que ha tenido un rendimiento prodigioso después de los resultados nulos obtenidos en las primeras perforaciones.

La producción total de Pensilvania fué en 1905, de

10.437.195 barriles de 145 kilógramos, y la del Estado de Nueva York, de 1.117.582 barriles.

Continuando más al Sur, se sale del Estado de Pensilvania para entrar al de Virginia de Oeste, donde se continúan los yacimientos cuyo punto de partida es el Estado de Nueva York. Se les explotó industrialmente desde 1875. Los pozos pertenecen en su mayor parte á la Standard Oil Company y dan aceites poco densos y de buena calidad. La producción en este Estado ha sido de 11.578.110 barriles en 1905.

En 1875 se ha encontrado en Ohío, lejos de los inmensos yacimientos que acabamos de enumerar, un yacimiento diferente por su situación y naturaleza, conocido con el nombre de Lima, de la ciudad cerca de la cual se le ha hallado, cuya producción de petróleo es enorme. Estos son de color verde oscuro, á veces de baja densidad, 0.786, á menudo más densos, 0.835 á 0.850; su olor es desagradable debido á la abundancia de productos orgánicos sulfurados que contienen, lo que ha constituído un inconveniente para su refinación; que se ha salvado gracias á las largas investigaciones de la Standard Oil Company, que obtiene hoy de esos petróleos productos inodoros y de buena calidad.

En 1858 se comenzó en el sur de la California á recoger los betunes que brotaban en diversos lugares y eligiendo los más fluídos se consiguió obtener por refinación, diferentes productos que fueron utilizados para el alumbrado, lubrificación, calefacción y como morteros en las construcciones. Se instalaron varias refinerías, algunas muy importantes, pero que desaparecieron poco después, debido al poco éxito financiero obtenido.

En 1875 se efectuaron numerosos sondajes en varios condados, obteniéndose resultados satisfactorios sólo en el Condado de Ventura.

Como consecuencia de tantos fracasos se abandonaron casi totalmente las exploraciones hasta 1892, época en que se emprendieron con nuevo ardor los trabajos, dando por resultado un aumento extraordinario de la producción, que de 500.000 toneladas que era en 1900 se elevó á 5.000.000 de toneladas, decuplicando así su valor en un período de cinco

años. Actualmente la California contribuye con un tercio de la producción de los Estados Unidos.

En las Estados de Texas y de Luisiana la producción nula, por así decirlo, en 1896, adquirió cierta importancia en 1900 con 108.000 toneladas, pero en 1901 comenzó el formidable aumento de la producción, que hizo colocar á estos Estados á la cabeza de los otros, con 5.780.000 toneladas en 1905.

Además de los estados mencionados, existen otros como Colorado, Kansas, Kentucky, Tenensee, Missouri, Indiana, etc., que aunque no tienen la importancia de los anteriores, contribuyen en mucho en el total de la producción americana. Esta fué de 16.000.000 de toneladas en 1906, según Tassart (1).

El transporte de la producción se efectúa en gran parte por redes de "pipes-lines" que conducen el petróleo desde los yacimientos hasta las refinerías y puertos de embarque y que pertenecen en su mayor parte á la Standard Oil Company.

La refinación del petróleo en los Estados Unidos se ha efectuado de una manera grosera en los primeros años del desarrollo de esa industria, debido en gran parte al escaso valor de la materia prima; pero esto no sucede desde que la Standard Oil Company ha reunido bajo una organización poderosa é inteligente casi el 60 por ciento de la producción americana.

Las refinerías de los Estados Unidos tienen á su disposición y pueden elegir los aceites de diversas densidades de que hemos hablado anteriormente y tienen mercados en todo el mundo para los que preparan á voluntad productos por centenares de especies: esencias, bencinas, aceites para iluminación, aceites lubrificantes, parafinas, vaselinas, etc.

Si hay demanda de esencias se destilan los aceites poco densos de Washington y de Mac-Donald, por ejemplo, y el beneficio de las esencias, cuyo precio es elevado, permite vender más barato los otros productos para que su stok no aumente más de lo conveniente; si los aceites lubrificantes, las paranas, están en alza, se tratan los aceites de Brandford y otros más pesados; si los aceites pesados ó el mismo petróleo bruto se acumula en los depósitos, ó bien el carbón sufre un alza, se

(1) *L'exploitation du petrole.*

reemplaza en los hogares de las calderas el carbón por el aceite pesado, por el petróleo bruto, ó por las esencias.

Tal es la razón por la cual el aceite refinado que se produce por todos estos modos de tratamiento, está siempre en abundancia y no adquiere un valor sensiblemente superior al del aceite bruto.

En cuanto á los métodos de refinación, si en principio consisten en lo mismo en todas partes, separación por destilación fraccionada de los diferentes productos y purificación de éstos por acción química, prácticamente la marcha general sufre modificaciones que son impuestas por las condiciones particulares de cada usina, como ser: la situación de estas, las variaciones de los precios corrientes, el espíritu de las leyes que rigen el comercio de los petróleos brutos y refinados y tantos otros factores.

Yacimientos de Rusia

Se encuentran numerosas fuentes de nafta sobre las dos vertientes del Cáucaso, desde las penínsulas de Kertsch y Taman, hasta la costa oriental del Mar Caspio, en la prolongación de la cadena principal del Cáucaso. Los yacimientos de petróleo están diseminados sobre una longitud de 2.400 kilómetros y una anchura de casi 16. Su dirección es rectílinea y pasan del SE. al NO., paralelamente á la vertiente sur del Cáucaso, atravesando el estrecho de Kertsch y prolongándose hasta la Crimea.

Toda la región que se encuentra comprendida entre el Mar Caspio y la península de Kradsnovodok, es de tal manera rica en petróleo que los rusos la han denominado California Negra.

Al sur de la península de Kradsnovodok se halla la isla de Tcheleken (isla de la nafta).

Por fin, á partir de este punto, la capa oleífera atravesando el Mar Caspio, va á unir sobre la costa occidental, la línea del Cáucaso á la península de Apcheron, frente á la cual emergen del fondo del mar, rocas de las que el petróleo brota constantemente extendiéndose en vastas capas sobre el agua. A este punto los marinos han denominado "Escollos del Aceite".

Los yacimientos se encuentran en capas pertenecientes

á los terrenos terciarios y están formadas de arcillas, margas, gres, arenas y calcáreos. Estas capas han sido quebradas por los solevamientos que han producido la cadena del Cáucaso y presentan algunas veces una fuerte inclinación. Los depósitos más abundantes de petróleo se encuetran en los pliegues anticlinales.

Los yacimientos de la península de Apcheron están acompañados de volcanes de lodo, fuentes de agua salada ó sulfurosa y en algunos casos de desprendimiento de gases: carburos de hidrógeno, hidrógeno sulfurado.

Según M. Abich, los yacimientos de Kouban atestiguan que la existencia de petróleo está siempre ligada á la dislocación del terreno y á la presencia de arcillas saladas, margas selenitosas y de lignitas.

Los partidarios del origen plutónico de los petróleos hacen notar la existencia de numerosas volcanes apagados á lo largo de la cadena del Cáucaso y las persistencias de las acciones volcánicas se traduce actualmente por la existencia de fuentes termales, de volcanes de lodo y sobre todo por temblores de tierra.

La región del Cáucaso más rica en nafta es la península de Apcheron, formada por los últimos contrafuertes orientales del Cáucaso, que avanza 100 kilómetros en el Mar Caspio y cuya superficie es superior á 3.000 kilómetros cuadrados. Hasta hoy, los yacimientos más activamente explotados son los de las mesetas de Sourakhan y de Balakhany, situadas á 13 kilómetros, casi, del puerto de Bakú, localidad célebre por sus fuegos eternos y sagrados, sobre los que, según la tradición, se habían construído templos 600 años antes de la Era Cristiana.

La meseta de donde se extrae el petróleo tiene una altitud de 52 metros sobre el nivel del Mar Caspio, lo que permite aprovechar de la gravedad para transportar el aceite producido á las refinerías.

En ciertos puntos de esta región, el aceite surge naturalmente del suelo; pero para obtenerlo con mayor abundancia, es necesario perforar pozos cada vez más profundos, pues parece establecido que la producción de un pozo aumenta al mismo tiempo que su profundidad.

Muy frecuentemente, la nafta surge de los pozos durante

varios meses después de haber practicado el sondaje. En los alrededores de Bakú son muy frecuentes estos pozos que dan espontáneamente grandes cantidades de petróleo. Se citan muchos pozos que han producido hasta 50 toneladas de petróleo diariamente: la producción cotidiana del pozo Nobel núm. 9 alcanzó á 10.000 metros cúbicos. La presión del aceite en los pozos Droojba y Nobel núm. 9 se ha elevado á 15 kilógramos por centímetro cuadrado. En estas circunstancias el chorro de aceite se proyectaba con una extremada violencia. En el pozo Droojba, que merece una mención particular, el chorro se elevó hasta los 90 metros de altura y la arena que arrastraba sepultaba las construcciones vecinas. Varios millones de litros de petróleo se perdieron antes de que fuera posible encauzar el chorro, lo que solo se consiguió á la mitad del cuarto mes después de haber sido perforado el pozo, cuya producción diaria fué calculada en 8.000 toneladas.

Los pozos hechos á pocos metros de los ya existentes, raramente alcanzan el aceite á la misma profundidad y no modifican el régimen de estos últimos. Así cuatro pozos situados en Bibi-Eibat, distantes algunos metros unos de otros, suministran la nafta de profundidades de 171, 107, 85, 76 metros.

En Sourakhan se ha tenido que perforar hasta los 211 metros para encontrar petróleo á pesar de existir en los alrededores pozos productores á sólo 30 metros.

Por otra parte, la terrible erupción del pozo Droobja no ha tenido ningún efecto sobre la producción de los pozos próximos.

De estos datos se puede sacar esta conclusión importante, bajo el punto de vista de la riqueza de los yacimientos, que el petróleo se encierra en cavidades ó bolsones aislados unos de otros.

La nafta del Cáucaso se encuentra al estado natural, sea bajo forma de un líquido pardo viscoso, sea, más raramente, bajo forma de un líquido incoloro.

Esta descoloración de la nafta es el resultado de su pasaje á través de ciertos terenos que gozan de esta propiedad.

La densidad de los petróleos del Cáucaso es muy variable; comprendida entre 0.850 y 0.890 para las fuentes de Balakhany; cae á 0.783 para las naftas blancas de Sourakhan. Se ha

encontrado también en los alrededores de Binagad, un petróleo cuya densidad alcanza á 0.895.

En general, para una misma localidad, la densidad del aceite mineral disminuye á medida que aumenta la profundidad del pozo del cual se ha extraído.

Cuando la nafta se acumula formando lagos en la superficie del suelo se transforma, por evaporación de los productos más volátiles, en un producto espeso que en Rusia se llama "kir",.

En la península de Apcheron, se encuentra limitado, casi exclusivamente, el campo de explotación del petróleo ruso, suministrando por sí sola, el 99 por ciento de la producción total de Rusia, que fué en 1906, de 8.000.000 de toneladas.

El transporte de la nafta se efectúa por medio de "pipeslines", que no tienen, sin embargo, la importancia de las americanas, debido en gran parte á que las distancias de los lugares de producción á las refinerías y puertos de embarque son menores.

Más de veinte refinerías existen cerca de Bakú, que elaboran todo el petróleo producido en la region, produciendo un humo denso y negro que cubre continuamente la localidad que por este motivo es denominada Ciudad Negra.

Las refinerías de la firma Nobel Hnos. son las más importantes, alcanzando á elaborar la mitad de la producción total de Rusia.

Terminaremos rápidamente con las regiones petrolíferas, que aunque muy importantes, pueden considerarse como secundarias bajo el punto de vista de la producción comparada con la de los países que acabamos de ver.

Rumania posse numerosos é importantes yacimientos que parecen ser el punto de partida de la zona que corriendo á lo largo de los Alpes Transilvánicos y los Carpatos va á terminar en Lemberg, Galitzia. Se han distinguido dos regiones: la primera se extiende desde Bakau á Tergovitz en la dirección Norte á Sur, mientras qua a segunda se despliega al Este. El petróleo es explotado en Bacoul, Romnicoul, Sarat, Buzaul, Prahova y Dembrovitza. Los yacimientos de Rumanía dan abundantes erupciones gaseosas, pero raramente el petróleo surge espontáneamente.

El rendimiento total de los yacimientos rumanos fué de 890.000 toneladas en 1906 (1).

Galitzia tiene localidades ricas en petróleo que sólo se consiguieron explotar después de una serie de ensayos infructuosos.

La constitución geológica de los yacimientos es sensiblemente igual á la de Rumania, donde el petróleo procede de exsudaciones, por lo que los pozos se agotan rápidamente, siendo raros los pozos surgentes.

Los petróleos de Galitzia presentan propiedades físicas variables; algunos muy claros, pueden ser empleados directamente para el alumbrado, pero la mayor parte consisten en líquidos oscuros, muy fluorescentes y desprovistos de azufre.

La producción de petróleo de Galitzia fué de 760.000 toneladas en 1906 (2).

Además abunda en esta región la ozoquerita ó cera mineral, producto que según Hofer se ha formado por la lenta evaporación de petróleos ricos en parafinas. Se le halla en ciertas localidades de Galitzia, especialmente en Borislaw, formando filones que á veces alcanzan á un metro de espesor.

Alemania posee yacimientos de petróleo, alguno de los cuales son muy importantes para permitir una explotación. El yacimiento de Hanover está dirigido de Norte á Sur; se extiende desde Werden á Wietze, pasando por Steinforde, Hanigsen, Edemissen y Oedesse, con una bifurcación que se dirige hacia Brunswick.

En Alsacia se encuentran un yacimiento grande y uno pequeño. El primero parte de Haguenau (Baja Alsacia), para continuar por Woerth, Pechelbronn, Lobsan, Schwabweiler y volver al punto de partida.

Se han perforado pozos muy productivos en Pechelbron, Biblisheim y Ohlungen. Los sondajes practicados sobre la concesión de Pechelbronn han hecho reconocer la existencia de cuatro formaciones petrolíferas principales entre los 136, 140 y 245 metros de profundidad.

Entre los petróleos alemanes, el aceite pesado de Wietze

(1) Tassart. Loc. cit.
(2) Tassart. Loc. cit.

presenta cierta analogía con el petróleo ruso, mientras que el petróleo de Alsacia se acerca al americano. Por lo demás, las calidades de los petróleos brutos de un mismo yacimiento varían á veces notablemente. Perforaciones distantes de algunos metros solamente suministran muchas veces aceites diferentes. La composición del aceite varía también sensiblemente con la profundidad. Así es que en Wietze, por ejemplo, un sondaje da ordinariamente aceite pesado á 200 metros, y en seguida á 300 ó 350 metros da aceites livianos, ricos en bencinas y kerosenes.

La producción alemana de petróleo fué de 80.000 toneladas en 1906 (1).

Italia tiene tres localidades principales en las que se ha demostrado la existencia de petróleo en cantidades tales que permiten la explotación industrial. Estas localidades son: 1º la zona que se extiende desde Emilia da Voghera hasta Imola en la vertiente septentrional de los Apeninos, 2.o el valle de Pescara; en Tocco di Casauria existen terenos petrolíferos y en San Valentino Monopello se encuentran vastas formaciones bituminosas y alfálticas; 3.o el valle de Liri cerca de S. Giovanni Incarico.

La producción petrolífera de este país fué en 1905 de 4.768 toneladas (2).

Francia tiene algunos yacimientos de alfaltos y calcáreos bituminosos que se utilizan para la pavimentación de las calles; pero el petróleo es muy poco extendido. Se cita sin embargo, el yacimiento de Gabián (Herault), que da un aceite de color rojo pardo que posee un olor fuerte y desagradable y que no se utiliza. Hay además indicios petrolíferos en las regiones de los Bajos Pirineos, La Limagne, Gard y Jura.

En *Inglaterra* existen también fuentes oléiferas poco importates en algunas hulleras de Lancashire y de Shropshire y en las turberas de Down Holland.

En *España* y *Portugal* se ha señalado la existencia de numerosos terrenos petrolíferos, y aunque los primeros trabajos efectuados para su explotación no hayan dado resultados prác-

(1) Tassart—Loc. cit.
(2) » » »

ticos, se espera conseguir mejores con los trabajos que actualmente se hacen.

En el *Asia*, las islas de *Sumatra, Java y Borneo* producen actualmente grandes cantidades de petróleo que exportan bruto ó refinado, especialmente bencinas, de las que como veremos, son muy ricos.

La producción de estas islas fué en 1906 de 1.400.000 toneladas, según Tassart (1), ocupando ese año el tercer lugar entre los países productores de este producto.

La *India* tiene importantes yacimientos petrolíferos en las provincias de Madras, Beluchistan, Bengala, Punjab, Bombay, Birmar y Assam.

Su producción fué de 560.000 toneladas en 1906 (2).

El *Japón* produjo ese mismo año 175.000 toneladas (3).

En la *América del Sur*, el *Perú* es el único país que explota grandes cantidades de petróleo.

La zona petrolífera de este país se extiende sobre la costa Sur de la bahía de Guayaquil, desde Tumbez hasta el cabo Aguja, en una extensión de 400 kilómetros de largo y en ciertos puntos de 150 kilómetros de ancho en el interior del país.

En la parte Norte, hacia Zorritos, las exploraciones se comenzaron en 1867 con la perforación de dos pozos que no pasaron de 80 metros de profundidad; dando uno de ellos 60 barriles por día. En 1876, el segundo pozo fué profundizado hasta los 150 metros, encontrándose á esa profundidad el petróleo en cantidades importantes, pero la guerra obligó á suspender los trabajos, que fueron recomenzados más tarde. En 1893 habían 40 pozos que por bombeo daban un rendimiento total de 100 barriles.

Algunos de estos pozos han suministrado petróleo durante veintincinco años.

Esta región que en 1890 alcanzó á producir 4.325.000 galones de petróleo, disminuyó su producción á 158.400 galones en 1905, permaneciendo, sin embargo, como la que mayor contribuye en la producción total del Perú.

(1) Loc. cit.
(2) » »
(3) » »

También se han hecho perforaciones en Tucillal, La Cruz, Negritos, Puerto Grau y otros parajes, dando algunas de ellas petróleo en cantidades explotables.

En *Bolivia* se conoce desde hace mucho tiempo la existencia de numerosas infiltraciones superficiales de petróleo y depósitos de asfalto desde los confines con la República Argentina hasta la ciudad de Santa Cruz. Ya en 1868, el ingeniero de minas Hurps (1) constató la riqueza en petróleo de esas regiones y la creyó tal como para hacer innecesaria toda perforación para explotar dicho producto, bastando para ese objeto simples excavaciones. Esto es lo que se hace actualmente la ciudad de Santa Cruz y en las Misiones Franciscanas de los alrededores de Yacuiva, donde se iluminan con el petróleo obtenido de esa manera, previa una refinación muy primitiva.

Son conocidos los terrenos petrolíferos de Yacuiva, en los límites con la provincia de Salta (República Argentina), y que por su situación geográfica parecen pertenecer á la misma formación que los yacimientos argentinos de Tartagal y Aguaray, de los que nos ocuparemos en el capítulo destinado á los yacimientos petrolíferos argentinos.

Hemos tratado de robustecer esta opinión que nos ha sido sugerida por la disposición geográfica de esos terrenos, por el estudio químico comparativo de los petróleos procedentes, de Yacuiva, cosa que nos ha sido posible gracias á la amabilidad del Dr. José F. Montellano, quien ha puesto á nuestra disposición las muestras y datos necesarios para hacerlo, y cuyos resultados expondremos contemporáneamente á los obtenidos con los petróleos argentinos.

En *Ecuador, Colombia, Venezuela y Brasil* existen indicios petrolíferos que se manifiestan ya sea por exsudaciones de petróleo, ya sea por afloramientos de asfalto y exquisitos bituminosos.

(1) Wagner, Jahresberichte. 1868 Bd. 14 S. 728.

CAPITULO II

Yacimientos petrolíferos de la República Argentina

En la República Argentina, á lo largo de la cordillera de los Andes, desde Jujuy hasta la Tierra del Fuego, existen numerosos puntos en los que aparecen el petróleo ó los productos de su alteración, como ser ozoquerita, betunes y asfaltos.

Además de esta zona petrolífera que por su extensión puede ser considerada como la principal, existe otra recientemente descubierta en el Chubut (Comodoro Rivadavia), sobre la misma costa del Atlántico, que si geográficamente puede considerarse como aislada de la primera, las propiedades químicas de los petróleos que suministra hacen suponer, como veremos más adelante, cierta relación con la zona petrolífera andina.

Los distintos puntos en que se ha hallado petróleo son de Norte á Sur:

Provincia de Jujuy. Departamento de San Pedro. Laguna de la Brea y Garrapatal.

Provincia de Salta. Departamento de Orán y departamento de la Viña.

Provincia de Mendoza. Cacheuta (departamento de Luján). Los Buitres (departamento de San Rafael).

Gobernación del Neuquén. Río Barrancas, á 25 kilómetros de la confluencia del Río Barrancas con el Río Grande; Sierra Lotena, en la extremidad sur del territorio.

Gobernación del Chubut. Comodoro Rivadavia.

De estos yacimientos, sólo los de Salta, Jujuy y Mendoza han sido objeto de algunos estudios geológicos por parte de Stelzner, Brackebusch, Zuber y Bodenbender, habiendo pocos

para los del Chubut y faltando casi en absoluto para los del Neuquén.

En estas primeras líneas resumiremos las observaciones efectuadas por los citados autores y las conclusiones, tanto de orden científico como económico que de ellas han sacado, agregando además los datos que nos han podido suministrar las escasas publicaciones oficiales que existen al respecto (1).

Yacimientos de las provincias de Salta y Jujuy

Los terrenos en que se manifiesta el petróleo en estas dos provincias pertenecen, como veremos en seguida, á la misma formación petrolífera que abarca una gran extensión de la zona NO. de la República Argentina y que penetra en Bolivia.

No existiendo para la región de Salta un estudio de conjunto como el efectuado por Brackebusch para la de Jujuy, y el que, por lo demás, en muchas ocasiones se refiere á ambas provincias, nos ha parecido lógico agrupar la descripción de estos yacimientos como pertenecientes á la misma zona petrolífera, lo que estaría de acuerdo con sus caractéres geográficos y geológicos.

Un notable estudio de la formación petrolífera de Jujuy, al que nos hemos referido anteriormente, se debe al doctor Brackebusch (2), quien lo efectuó por encargo del Gobierno Nacional en 1881. Este explorador se dirigió en septiembre de ese año y en cumplimiento de dicha misión al cerro del Garrapatal, punto donde desde mucho tiempo se conocía un manantial de petróleo, llamándole la atención la existencia de fuentes de aguas sulfurosas cerca de los puntos donde el petróleo surgía del suelo en forma de un alquitrán negro, que con la acción del tiempo se transformaba en un asfalto lustroso.

En este punto observó una formación geológica, idéntica á una que anteriormente, en los límites de Jujuy y Orán, provincia de Salta, le había llamado la atención y que consistía en areniscas coloradas, oolita, dolomita, caliza, margas azules

---

(1) Hermitte E.—Carbón, Petróleo y Agua en la República Argentina. 84. Informe presentado á la Exposición de San Luis.

(2) Estudio sobre la formación petrolífera de Jujuy. Boletín de la Academia de Ciencias de Córdoba. Tomo V, pág. 137-252.

y grises y ante todo una formación clástica, una especie de conglomerado muy flojo. Según Brackebusch esta formación sirve, probablemente, de represa del petróleo.

En seguida se dirigió más al norte de Garrapatal, al Achiral, donde existían otros manantiales de petróleo bajo las mismas condiciones que los anteriores; lo que hizo suponer á dicho autor que toda la falda de la sierra de Jujuy se compusiese de la misma formación y encerrase petróleo. En efecto, siguió encontrando manantiales de petróleo hasta el mismo límite con la provincia de Salta, sobre todo al pie del Cerro Calilegua.

Después estudió la región de la Laguna de la Brea, en la que el petróleo brotaba en mayor cantidad que en las anteriores; hallando que las formaciones geológicas eran idénticas á las ya estudiadas. Aquí halló Brackebusch una cantidad de fósiles de pescados en medio de las capas bituminosas.

Después de estos reconocimientos en la falda oriental de la sierra de Jujuy, estudió la falda occidental. En la Puna, sobre el camino de Azul Pampa á Tres Cruces, observó nuevamente la ya conocida formación y petróleo. Además encontró otros yacimientos importantes y siempre en la misma formación, en Yaví, en la frontera con Bolivia y en Cerritos, provincia de Salta.

Según Brackebusch, la formación petrolífera, perteneciente probablemente, al cretáceo inferior, cubre directamente, las areniscas coloradas ó queda separada de ellas por una cuarcita muy dura, que muestra á veces, restos de plantas indeterminables y está constituída por un gran complejo de dolomitas, calizas, oolita, margas, conglomerados, que alternan entre sí; de manera que no hay zonas fijas de una y otra clase de rocas.

El espesor de esta formación varía desde algunos centímetros en algunas partes, hasta cientos de metros en otras. Los fósiles que las distinguen son pescados é insectos, cuya abundancia en las capas de caliza es correlativa á la riqueza de éstas en aceite mineral.

En muchos puntos se puede ver como el petróleo gotéa de las rocas bituminosas y se infiltra en otras capas que se alternan con las calizas, entre las cuales predominan las margas

blandas, de color rosado hasta gris azulado, ó conglomerados de material medio suelto.

Estas son las capas más importantes y en ellas se debe fijar en primera línea el explorador del petróleo, porqué son las que ofrecen ocasión más favorable para la acumulación del aceite en depósitos subterráneos, que una vez alcanzados con las perforaciones, lo suministrarían en gran cantidad, empujado por los gases producidos por la indiscutible actividad endógena de aquellas regiones, y origen de las fuentes termales y sulfurosas que Brackebusch constantemente observó en las inmediaciones de las vertientes de petróleo.

En cuanto á la extensión de esta formación petrolífera, se puede decir que es inmensa, pues acompaña á casi todas las serranías elevadas entre Tucumán, Salta y Jujuy, llegando por el Norte hasta Bolivia y sumergiéndose al Este, debajo de las capas aluvionales del Chaco occidenal.

Zuber, encargado por la Compañía Mendocina de Petróleo (Sección Jujuy), dirigió especialmente sus estudios sobre las vertientes del Garrapatal, debido á que se hallaban en mejores condiciones de explotación (facilidades de comunicación, existencia de maderas de construcción, de agua dulce, etc.) que las otras mencionadas y comprobó que la capa de arenisca porosa de la que vierte en dos puntos el petróleo, tiene un espesor de tres á cuatro metros y una posición que se puede determinar, inclinada suavemente hacia el Este; lo que permitiría una explotación económica desde el principio sin necesidad de gastar mucho en ensayos arriesgados.

Antes y después de estos estudios, se emprendieron algunos trabajos de exploración y explotación, que desgraciadamente fracasaron debido á diversos factores, entre los que hay que contar en primera línea, la poca constancia y habilidad desplegadas por los interesados, tan necesarias para la realización de esta clase de empresas.

En la provincia de Salta existen yacimientos importantes en los que comienzan á efectuarse trabajos para su explotación.

Entre estos merece especial mención por la calidad del petróleo que suministra, aquel en el que se halla la mina "Re-

pública Argentina", situado en el departamento de Orán, al Este de una serranía que corre de Norte á Sur, paralela al río Tarija, desde las Juntas de San Antonio.

Según el ingeniero F. Correa (1), que ha tenido oportunidad de visitar ese yacimiento, toda la región en que éste se halla es bastante áspera y accidentada y cubierta además por una vegetación exuberante que dificulta el estudio geológico de la zona petrolífera; pues el terreno apenas se descubre en alguna que otra ladera ó barranca de los arroyos. Sin embargo, el mismo autor ha podido determinar que la composición geológica de la Quebrada de Galarza, asiento mismo de la mina, es bastante variada y compleja, alternando los bancos de margas y areniscas terciarias con cuarcitas devónicas y conglomerados de cemento calcáreo con núcleos de cuarzo negro, sílex, traquita, etc., en diversas formas y tamaños. Por las fisuras de estas rocas es que el petróleo aparece en forma de exsudaciones en distintos puntos de la quebrada y que por excavaciones poco profundas afluye en gran cantidad con un color pardo verdoso y un fuerte olor de kerosene.

A sesenta kilómetros al Norte de esta mina, sobre el camino á Bolivia, se halla otra denominada "Mina Santerbó", situada á dos kilómetros de la población de Aguaray y sobre el río del mismo nombre y en la que también se están haciendo actualmente trabajos de exploración.

El petróleo procede aquí también de exsudaciones y tiene los mismos caracteres que el de Tartagal.

Hemos visto por los trabajos de Brackebusch, que la formación geológica á que pertenecen los terrenos petrolíferos de esta provincia parece ser la misma que la de Jujuy; habiendo hallado este autor y Bodenbender (1) en el departamento de Orán, las mismas capas de areniscas coloradas que tanto abundan en la formación petrolífera de la provincia de Jujuy.

Hemos podido hacer el estudio de los petróleos procedentes de las dos minas que acabamos de ver, cuyos resultados expondremos en los capítulos destinados á ese objeto, gracias

---

(1) El petróleo nacional y la mina «República Argentina»—*Geología y Minas* N.° 20, pág. 428-443.

(1) Informe sobre una exploración geológica en la región de Orán (Prov. de Salta). Bol. del Ministerio de Agricultura. T. 4, N.° 4-5.

á la amabilidad de los señores don Francisco Tobar, propietario de la mina "República Argentina" de Tartagal, y don Francisco Serantes, de Aguaray, quienes nos han facilitado muestras y datos y á quienes cumplimos con el deber de agradecer en este lugar.

Yacimientos de la Provincia de Mendoza

Los puntos en los que se ha hallado petróleo en esta provincia son, como hemos dicho, Cacheuta, en el departamento de Luján, á 35 kilómetros en la línea recta de la ciudad de Mendoza, y en el departamento de San Rafael, á 10 leguas al SO. del pueblo del mismo nombre, entre los ríos Diamante y Atuel.

Las fuentes petrolíferas de Cacheuta, han sido objeto de una seria explotación durante los años 1887 á 1890, por parte de la Compañía Mendocina de Petróleo, que se constituyó con dicho objeto, llegándose á perforar cinco pozos bastante productivos para que hiciera conveniente la construcción de una "pipe-line" para transportar el petróleo hasta la ciudad de Mendoza, donde se empleaba para fabricar gas de alumbrado y como combustible en las locomotoras del Ferrocarril Trasandino. Desgraciadamente, el agotamiento de los pozos cuando se pensaba instalar una refinería, trajo como consecuencia la disolución de la Compañía y el abandono de los trabajos

El estudio geológico de estos terrenos petrolíferos, fué hecho por Stelzner y posteriormente por Zuber, por encargo de la Compañía Mendocina de Petróleo (1).

El cerro de Cacheuta, á cuyo costado Sur se hallan los depósitos de asfalto y manantiales de petróleo visitados en 1873 y descriptos por primera vez por Stelzner (2), es una cadena montañosa muy áspera y elevada, cuya cumbre poco encorvada se extiende á seis kilómetros del NO. al SE. formando la banda derecha del río Mendoza. Este cerro y las altas

---

(1) Estudio geológico del cerro de Cacheuta y sus contornos. Bol. de la Acad. de Ciencias de Córdoba. Tomo 10, pág. 447-472.
(2) Beitrage zur Geologie der Argentinischen Republik.

serranías del Norte: La Cruecita, La Loma Larga, etc., se componen de rocas silúricas interrumpidas por antiguas rocas eruptivas como dioritas, granito y meláfiro. Al Sur y Oeste siguen capas parcialmente petrolíferas, sobre las que reposa una formación de mucha extensión y espesor de areniscas coloradas, cubiertas por formaciones terciarias y cuaternarias.

Aquí nos ocuparemos únicamente de la formación petrolífera, que es la que mayormente nos interesa.

Según Zuber (2), las capas que reposan inmediatamente sobre el meláfiro de Cacheuta, consisten en tobas y margas. Estas tobas, generalmente grises, en raras partes verdosas ó coloradas, son el producto de la descomposición de rocas vecinas más antiguas, principalmente del meláfiro, descomposición producida por el agua del mar que en aquellas épocas remotas tocaba el antiguo peñasco de Cacheuta.

Incluídos en estas tobas se encuentran, en cantidades considerables, guijarros grandes y chicos de esas rocas vecinas, como también las otras arrastradas desde lejos, hasta de las cadenas andinas.

La estratificación de estas tobas se hace más y más perfecta hacia arriba, convirtiéndose en un sistema de margas claras intercaladas por capas de areniscas y conglomerados.

Las areniscas de un color gris claro son poco unidas, calcáreas, cuyo grano mayormente cuarzoso, varía de tamaño desde la arena fina hasta pedacitos rodados de un centímetro de diámetro. El espesor de estas capas varía desde pocos centímetros hasta cinco ó seis metros .

En la parte oriental del terreno, encima de este sistema de margas y arenisca, descansa un grueso depósito de esquistos bituminosos oscuros, casi negros, que en otras partes del terreno se repiten varias veces también entre las capas inferiores, demostrando así que tienen la misma edad geológica y representan solamente una variedad local de la misma formación.

El doctor Stelzner que había estudiado anteriormente esta formación al sur de Cacheuta, la clasificó como rética, dada la naturaleza de los fósiles encontrados en ella; pero Zuber adop-

(3) Loc. cit.

ta la clasificación de triásica inferior á consecuencia de la determinación de su flora fósil, hecha por el doctor L. Szajnocha, de Gracovia, quien la halló igual á la de otras formaciones que presentan un carácter análogo.

Hemos dicho que esta formación está recubierta por capas de arenisca colorada. Estas fueron también observadas por Brackenbusch, quien las encontró exactamente del mismo aspecto que las que anteriormente había estudiado en Salta y Jujuy, y sobre las que existían depósitos fosilíferos pertenecientes al cretáceo inferior. Zuber dedujo de esta analogía y de sus observaciones efectuadas en la cordillera, cerca del Puente del Inca, donde vió areniscas espesas del mismo aspecto, alternando con las calizas fosilíferas, notoriamente jurásicas, que la mayor parte de estas areniscas enigmáticas pertenecen al sistema jurásico.

Bodenbender que estudió las diferentes areniscas (jurásicas y cretáceas) más al Sur (1), cree muy difícil, si no imposible, clasificarlas según su carácter petrográfico, y que si quisiese apreciar su edad según este carácter, ni las consideraría como jurásicas ni como cretáceas.

Por lo demás, este autor opina que faltan los argumentos de que las areniscas, aunque siguen arriba de las margas arcillosas que componen el sistema triásico; están verdaderamente superpuestas en cuanto á la edad y admite la posibilidad de que todo el conjunto está volteado, como se puede observar muchas veces en la cordillera; de manera que las areniscas representarían quizás el sistema triásico inferior.

En cuanto al valor industrial de estos terrenos, las conclusiones de estudio de Zuber eran muy favorables para una explotación; pues presentaban todas las condiciones ventajosas reconocidas en los campos petrolíferos de Norte América, Rusia, Galitzia y Rumania, á saber: que las capas de arena ó arenisca petrolíferas alternan con arcillas ó margas impermeables.

Aceptando esta opinión, la Compañía Mendocina de Petróleo hizo practicar cinco perforaciones, alcanzando todas á

---

(1) Sobre el carbón y el asfalto carbonizado de la Provincia de Mendoza Bol. de la Acad. de Ciencias de Córdoba. Tomo 13, pág. 151-170.

dar más ó menos petróleo á distintas profundidades, una de las cuales había sido calculada de antemano por Zuber, pero que se agotaron rápidamente, trayendo como consecuencia, la terminación de esta empresa que había comenzado con tanto éxito.

También se debe á Zuber el estudio geológico de los terrenos petrolíferos de San Rafael.

Según este autor (1), todas las lomas y cerritos más elevados del terreno se componen de una roca traquítica, cuya erupción volcánica ha tenido lugar en la época terciaria ó en otra más reciente todavía; los altos barrancos que rodean á más distancia el terreno petrolífero al lado Sur y Oeste, consisten en areniscas coloradas con mucho yeso, exactamente iguales á las que descansan sobre las capas petrolíferas de Cacheuta; todo lo demás está cubierto de conglomerados, probablemente terciarios y de inmensas cantidades de rodados, gravas, arenas y arcillas de formaciones más recientes.

Los depósitos de asfalto y manantiales de petróleo espeso, rodean al vecino cerro del Alquitrán, compuesto de traquita, y una vertiente aislada se encuentra al Oeste del cerro de los Buitres.

Las capas petrolíferas, propiamente dichas, no se divisan á descubierto en ninguna parte. Sólo después de un estudio minucioso de toda la extensión del terreno, le fué posible á Zuber constatar que las areniscas coloradas, á las que como hemos visto al tratar de los terrenos de Cacheuta, este autor considera como jurásicas, demuestran una extructura anticlinal, siendo su inclinación hacia el SO. en la parte occidental y al NE. en la parte oriental del terreno.

Coincidiendo, por lo tanto, el eje del solevamiento con el cerro del Alquitrán y con los yacimientos de petróleo, éste debe proceder de las capas escondidas que se encuentran debajo de las areniscas coloradas, ó sea de la misma formación que el petróleo de Cacheuta.

Zuber trató de comprobar esta manera de ver, por el hecho de haber encontrado en algunas quebradas, al pie del

(2) Informe obre los terrenos petrolíferos de San Rafael. Bol. de la Acad. de Ciencias de Córdoba. Tomo 12. pág. 368-375.

cerro del Alquitrán, debajo de la traquita, arcillas y margas rojas con capas delgadas de arenisca, idénticas á las que acompañan en Cacheuta la parte superior de las capas petrolíferas, en posición muy parada; lo que corresponde, según él, á la extructura anticlinal de las capas, y además, en una quebrada al SO. del cerro de los Buitres, inmediatamente debajo y en concordancia con las areniscas coloradas, un sistema de margas abigarradas con esquistos y areniscas de la misma especie que las de Cacheuta, solamente alteradas por un filón de traquita que las atraviesa y que ha producido en muchas partes señales infalibles de quemazón.

También exploró este autor, otra vertiente de petróleo que existe en el mismo departamento, situada más adentro de la cordillera, en un lugar llamado "Las Aucas", entre el río Diamante y el arroyo Colorado (pequeño afluente del primero), á 15 leguas al Oeste del pueblo de San Rafael, en un punto casi inaccesible. Aquí el petróleo espeso brota junto al agua sulfurosa de las capas idénticas á las de Cacheuta, atravesadas por un gran filón de una roca traquítica y que forman un cerro elevado y áspero llamado cerro de la Brea, cuyas condiciones geológicas son idénticas á las de los cerros del Alquitrán y de los Buitres.

Las conclusiones sacadas por Zuber de los estudios anteriores, son:

1.o La formación que contiene el petróleo en el departamento de San Rafael (provincia de Mendoza), es la misma que la petrolífera de Cacheuta (sistema triásico superior).

2.o Las erupciones traquíticas que atravesaron estos depósitos en muchas partes y en gran escala en la época terciaria, han destruído el contenido del petróleo de esa formación, dejando como sus últimos resíduos las vertientes y campos de asfalto arriba mencionados.

3.o La actividad volcánica posterior á la formación de los depósitos petrolíferos, es tan extensa en esas partes, que no da lugar á la probalidad de poder encontrar allí terrenos petrolíferos más extensos, no alterados por tales erupciones. Y terminaba declarando que dichos terrenos no se prestaban para una explotación industrial,

Posterormente se ha efectuado en esos terrenos, perforaciones que parecen no haber dado resultados prácticos.

Desgraciadamente no hemos podido obtener petróleos de esta provincia, á pesar de los muchos esfuerzos hechos para conseguirlo; pero esto nos ha sido menos sensible por haber tenido á nuestra disposición el trabajo original del profesor C. Engler sobre el petróleo de Cacheuta (1), que el sabio especialista ha tenido la gentileza de enviarnos á nuestro pedido y que más que como dato aislado, nos ha servido de guía en nuestras investigaciones. Acepte el ilustre profesor nuestro humilde agradecimiento.

Yacimientos de la Gobernación del Neuquen

Son muy escasos los datos que se tienen sobre estos yacimientos.

Los manantiales de petróleo del río Barrancas, situados á 25 kilómetros de la confluencia de éste con el río Grande, son infiltracinoes de ese producto que se acumula en los pozos y zanjas del terreno, donde sufre todas las influencias atmosféricas, transformándose en un líquido negro y espeso y desprovisto de sustancias volátiles, análogo por su origen y aspecto á lo que en Rusia se llama "kir".

Estos yacimientos no han sido estudiados geológicamente; lo mismo puede decirse de los de Sierra Lotena, situados en la extremidad Sur del territorio.

Debido á la amabilidad, que en este lugar agradecemos, del ingeniero de la Compañía de Gas del Río de la Plata, señor J. M. Rowbothan, que nos ha cedido gentilmente una muestra de petróleo procedente de este territorio, recogida en una zanja donde se acumuló por infiltración, nos ha sido posible agregar su estudio al de los pocos representantes de las zonas petrolíferas argentinas que hemos tenido á nuestra disposición y cuyos resultados se verán más adelante.

---

(1) Engler und Otten. Ueber ein Erdol aus Argentinien. Dingler's polytechn. Journal, 1888 Bd. 268 S. 375 ff.

Yacimientos de la Gobernación del Chubut

Con la zona petrolífera del Chubut (Comodoro Rivadavia), descubierta en diciembre de 1907, terminamos esta reseña de los yacimientos petrolíferos argentinos.

El descubrimiento de esta zona ha tenido la virtud, dada su situación inmejorable sobre la costa del Atlántico, de poner á la orden del día la antigua y casi olvidada cuestion de la explotación del petróleo en la República Argentina.

El punto donde se encontró el petróleo se halla á media legua próximamente al N. de Comodoro Rivadavia, pueblo situado sobre la costa del Atlántico, en el golfo de San Jorge, hacia los 45° 51', 28'' de latitud Sur y 67°, 29', 02'' de longitud Oeste de Greenwich.

El hallazgo de este yacimiento se debe, como hemos dicho, á la casualidad; pues el objeto de la perforación que lo reveló, era para buscar agua con que abastecer al vecino pueblo. Esta perforación efectuada con una máquina sistema "Express" de Albert Fauck, de percusión rápida con inyección de agua, atravesó numerosas capas de arenas, arcillas, margas y arenisca fosilífera antes de encontrar la que contenía el petróleo y que se hallaba á los 537 metros (1).

Según Ameghino, el manto petrolífero consiste en capas de arenas marinas impregnadas de este producto, pertenecientes al piso salamanqueano (llamado así por estar á descubierto cerca del Pico de Salamanca), que es una de las divisiones de la formación guaranítica correspondiente á la edad cenomática del cretáceo europeo. Esta capa que, como hemos dicho, está á descubierto cerca del Pico de Salamanca, situado al NE. de Comodoro Rivadavia, se sumerge debajo del nivel del mar en este pueblo donde se encuentra entre los 520 y 540 metros de profundidad y vuelve á aparecer en puerto Mazaredo, situado en la parte sur del golfo de San Jorge; lo que hace pensar en la posibilidad de encontrar petróleo, perforando á todo lo largo de la costa entre Comodoro Rivadavia y Puerto Mazaredo. Con este objeto se han conseguido concesiones por

---

(1) «La Ingeniería», Mayo 15 de 1908. El petróleo de esta zona que hemos estudiado, procedía de esta primera perforación y nos ha sido facilitado por la Compañía Nacional de Aceites.

parte de algunas compañías en distintos puntos de esta costa, fuera de la zona reservada para ese mismo objeto por el Gobierno Nacional.

Posteriormente se hicieron dos perforaciones más en distintos puntos, que también alcanzaron al petróleo, más ó menos á la misma profundidad que la primera.

Hemos podido darnos cuenta, por la reseña que acabamos de hacer, de que los yacimientos petrolíferos se hallaban distribuídos abundantemente en el territorio argentino y que, aunque aislados unos de otros, se observa, en la mayoría de los casos, una regularidad de disposición (paralelismo á los Andes), que hace suponer que la zona sea continua, y que en los puntos intermediarios en los que no se han observado manifestaciones petrolíferas, existan capas profundas que lo sean.

Sería por lo tanto de desear que los gobiernos se preocuparan con los poderosos medios de que disponen, por sí mismos y con preferencia, de la exploración sistemática de estos yacimientos y que facilitaran á las compañías particulares para hacerlo antes que dedicarse á explotaciones que se exponen á fracasar si no se tienen los conocimientos necesarios de la riqueza de los terrenos que se van á beneficiar y así contribuir á la resolución de este importante problema que afecta tanto los intereses generales del país.

SEGUNDA PARTE

Propiedades y composición de los petróleos argentinos

CAPITULO I

Propiedades físicas de los petróleos brutos

El *aspecto y el olor* de los petróleos son extremadamente variables según las procedencias; algunos son poco densos, móviles, apenas coloreados en amarillo rojizo, como ciertas muestras encontradas en Sourakhan y otras regiones, y tienen un olor más bien etéreo, agradable y aún aromático como el petróleo de Sandalwood Spring (isla de Cuba) que tiene olor de madera de cedro; otros, por el contrario, son espesos, negros, opacos, aun en capas delgadas y tienen un olor sulfurado repugnante. Entre estos dos extremos existen una multitud de variedades.

El *color* puede seguir toda una gama de tintas más ó menos pardas, con reflejos verdosos, de manera que, visto por transparencia, el petróleo es pardo , y por reflexión, es verde obscuro; otros son francamente pardos, hasta negros, sin ninguna fluorescencia.

El olor varía sin relación alguna con el tono; ciertos petróleos poco coloreados, tienen un olor desagradable, mientras que otros de tono muy acentuado tienen un olor nada repugnante. Esto último es lo que sucede con los petróleos argentinos que, como veremos en seguida, son generalmente oscuros y no tienen mal olor, contrariamente á lo que afirma el doctor C. Schaedler en su *Technologie der Mineralole*, que los aceites

minerales de Sud América tienen peor olor que los norteamericanos, europeos y asiáticos.

Los petróleos argentinos son generalmente espesos y obscuros; así los de Jujuy, Neuquén y Mendoza (Cerro de los Buitres) son pardos vistos por transparencia y casi negros, sin ningún reflejo, por reflexión; el de Chubut (Comodoro Rivadavia) es francamente negro, tanto por transparencia como por reflexión; el de Cacheuta (Mendoza) es negro parduzco, pero tiene una ligera fluorescencia verdosa, y los de Salta (Tartagal y Aguaray), que son los que tienen mejor aspecto, son de un color pardo rojizo por transparencia y presentan una hermosa fluorescencia verdosa, vistos á la luz refleja. Lo mismo puede decirse del petróleo de Yacuiva (Bolivia) y que es más fluído que los anteriores.

En cuanto al olor son más ó menos parecidos al kerosene los de Salta, Jujuy, San Rafael (Mendoza) y Neuquén, teniendo este último además un olor aliáceo, que se nota sobre todo cuando se destila, y que indica contener substancias orgánicas sulfuradas. Los de Cacheuta y Comodoro Rivadavia tienen el olor no desagradable, característico de las esencias; lo que se explica si se tiene en cuenta que ambos petróleos proceden de perforaciones profundas, 115 metros el primero y 537 metros el segundo, lo que les ha permitido conservar sus productos más volátiles.

Densidad

La densidad de los petróleos varía entre límites muy amplios. Se conocen petróleos muy livianos, como los de Harmony (Pensylvania) cuya densidad no es superior á 0.770, ó ciertos petróleos excepcionales de California en los que no pasa de 0.740; y otros que son más densos que el agua, como los de Zante de 1.020, California 1.060 y de Mambú (India) 1.002. Sacamos de Engler y Ubbelohde (1) las densidades más comunes de algunos petróleos importantes.

Bakú	0.850-0.885
Pensylvania	0.793-0.829
Galitzia	0.807-0.879

(1) Petróleo, etc. in Post y Neumann, Traite complet d'analyse chimique

Según estos mismos autores, sólo tratándose de los aceites de un mismo distrito, se pueden sacar algunas conclusiones respecto á la relación de la densidad y la composición industrial, es decir, el rendimento en esencias, kerosene, etc., siendo en este caso una regla general que los aceites brutos de densidad elevada, encierran mayor cantidad de sustancias de alto punto de ebullición y son por consecuencia más pobres en benetnas y kerosenes. Pero cuando los petróleos son de diferentes proveniencias, no se puede de ninguna manera compararlos entre sí. Es así que mientras un petróleo de Pensylvania de densidad 0,855 no da casi kerosene, un petróleo del Cáucaso de igual densidad da un buen rendimiento de esta fracción (1).

La razón de este hecho reside, como lo veremos más adelante, en la diferencia de composición química existente entre los petróleos recogidos en las diversas regiones.

La densidad de los petróleos argentinos, que hemos determinado á 15° C. por medio de la balanza de Mohr y Westfal cuando la consistencia de éstos lo ha permitido y en caso contrario (petróleo de Comodoro Rivadavia) sirviéndonos del picnómetro y refiriendo las densidades á 15° C. por medio de las tablas de corrección de Mendelejeff para los petróleos rusos; y las densidades determinadas por diversos autores, son las siguientes:

Proveniencia del petróleo	Densidad á 15° C
Yacuiva (Bolivia)	0,8980
Laguna de la Brea (Jujuy) (1)	0,9290
Laguna de la Brea (Jujuy) (2)	0,9320
Tartagal (Salta)	0,9088
Aguaray (Salta)	0,9270
Cacheuta (Mendoza) (3) densidad 17°	0,9032
Sierra Lotena (Neuquén) (4)	0,9450
Sierra Lotena (Neuquén) (5)	0,9282
Neuquén	0,9150
Comodoro Rivadavia (Chubut)	0,9570

(1) Engler y Ubbelohde. Loc. cit.
(2) Kyle J. J. J. Anales de la Sociedad Científica Argentina. Mayo, 1879.
(3) Zuber R. Informe sobre el petróleo de la Laguna de la Brea. Bol. de la Academia de Ciencias de Córdoba. Tomo 10, pág. 440-447.
(4) Engler C. und Otten G. Ueber ein E dol aus Argentinien. Dingler's polytechn. Journal, 1888 Dd. 268 S. 875 ff.
(5) Herrero Ducloux E. Petróleo del Neuquen. Anales de la Sociedad Científica Argentina. Tomo 55. 1903.
(6) Quiroga A. citado en el trabajo anterior.

Como vemos por el cuadro anterior, la densidad de estos petróleos es elevada; no sólo para los provenientes de excavaciones superficiales, sino también para los de perforaciones profundas, y se acerca y aun supera á la de los petróleos rusos. Si á esto se agrega el buen rendimiento de algunos petróleos argentinos en aceites de iluminación, se desprenderá una primera analogía con aquellos petróleos; que son como acabamos de ver, los que dan todavía con esas densidades, proporciones elevadas de esos productos, cosa que no sucede con los petróleos americanos.

Coeficiente de dilatación

Se deben á H. Sainte Claire Deville, Mendelejeff, Engler, Ragosine, etc., numerosas determinaciones relativas al coeficiente de dilatación de los petróleos y de sus derivados y que muestran que para aceites del mismo orígen el coeficiente de dilatación disminuye á medida que la densidad aumenta y que es aproximadamente de 0,0007 para cada grado centígrado de temperatura, como se ve por las siguientes determinaciones efectuadas por el último de los autores mencionados:

PROCEDENCIA	Densidad	Coeficiente de dilatación
Pensylvania	0,816	0,00040
Cáucaso	0,816	0,000817
Galitzia oriental	0,870	0,000813
Galitzia occidental	0,815	0,000775

Los coeficientes así obtenidos corresponden á la fórmula:

$$V = V_0 (1 + at)$$

que no es sin embargo exacta; así es necesario no emplear los coeficientes precedentes, sino entre intervalos muy restringidos de temperatura.

Mendelejeff ha dado otras fórmulas más exactas; así según él, el coeficiente de variación de la densidad del petróleo ruso con la temperatura puede ser considerado como constante; pa-

ra un hidrocarburo determinado, estaría representado por la fórmula:

$$d = -(0{,}00635\ D - 0{,}0000015\ D^2 - 1{,}44)$$

siendo D la densidad del hidrocarburo tomada á 10 grados y estando comprendida entre 0,750 y 0,900.

Los coeficientes siguientes son los admitidos por la comisión de Baku, para los petróleos y productos derivados:

Petróleo bruto

LÍMITES DE TEMPERATURA	Coeficiente de dilatación
0° á 15°	0,00063
15° á 50°	0,00065

Kerosene y bencina

0° á 15°	0,00071
15° á 50°	0,00072

Aceite solar

0° á 15°	0,00069
15° á 50°	0,00070

Aceite lubrificante

0° á 15°	0,00063
15° á 50°	0,00064

Residuo

0° á 15°	0,00063
15° á 50°	0,000632

Según Markownikov y Oglobine, los coeficientes de dilatación para las distintas fracciones de un petróleo de Pensylvania, entre 0 grados y 40 grados, son las siguientes:

DENSIDAD á 15° C	Coeficiente de dilatación
Inferior á 0,700	0,00090
0,700 á 0,750	0,00085
0,750 á 0,800	0,00080
0,800 á 0,815	0,00070
Arriba de 0,815	0,00065

No hemos determinado este coeficiente para los petróleos argentinos, porque no poseíamos un número suficiente de éstos para que los resultados que obtuviéramos fueran la media de muchas determinaciones, condición indispensable de exactitud. Además, para nuestro caso tales determinaciones no tenían mayor importancia, puesto que evitábamos tener que efectuar correcciones de temperaturas al tomar la densidad; determinando éstas, todas las veces que nos era posible, á una temperatura fija de 15 grados C., tanto para los petróleos brutos como para los destilados.

Viscosidad

Este dato que tiene gran importancia para los aceites lubrificantes, pues se sabe que la acción mecánica de éstos depende únicamente de su viscosidad específica á la temperatura de los coginetes, la tiene menor para los petróleos brutos. Sin embargo, cuando se trata de petróleos pesados, como en el caso de los argentinos, algunos de los cuales, por ciertas cualidades, pueden utilizarse como lubrificante al estado natural y sin mayor preparación, es conveniente la determinación de este dato á distintas temperaturas.

Para esta determinación hemos empleado el viscosímetro de Engler. Este aparato que no da la viscosidad específica, sino una cierta medida de la viscosidad, tiene por objeto comparar los tiempos respectivos de pasaje á través de un tubo de dimensiones determinadas, de 200 centímetros cúbicos de aceite y 200 centímetros cúbicos de agua á 20 grados C. El cociente de estos dos resultados es llamado grado de fluidez; pero esta denominación es impropia, puesto que un grado de fluidez más elevado debería corresponder, según el sentido de la palabra, á una viscosidad más débil, mientras que significa por el contrario una viscosidad mayor. Es por esto que Engler ha reemplazado esta denominación por la de grados Engler, evitando exprofeso emplear la palabra viscosidad, puesto que el grado Engler no da ninguna expresión exacta de la viscosidad.

Los resultados que hemos obtenido son los siguientes:

PROCEDENCIA DEL PETRÓLEO	Grados Engler á 35°	Grados Engler á 70°
Tartagal	9,60	2,40
Aguaray	9,72	2,36
Yacuiva	4,20	1,70
Cacheuta	11,00	——
Neuquén	15,70	3,00
C. Rivadavia	No pasa	13,20

Temperaturas de inflamación y de combustión

El conocimiento del punto de inflamación de un petróleo tiene gran importancia para el transporte é indica la temperatura hasta la cual se debe calentar aquél para que sus vapores se enciendan acercando una llama.

Por punto de combustión se entiende la temperatura á la mismo líquído se inflama y que es superior á la inflamación.

La temperatura de inflamación está también en relación directa con la volatividad de los hidrocarburos contenidos en el petróleo y su cantidad; que cuanto menor es esta cantidad tanto mayor es la temperatura de inflamación. Para muchos petróleos livianos la temperatura de inflamación oscila alrededor de 0 grados, para otros entre 20 y 30 grados para los petróleos pesados entre 30 y 45 grados.

Para determinar la temperatura de inflamación en los petróleos que hemos examinado, nos hemos servido de los aparatos de Abel ó de Pensky-Martens, según que aquélla fuera más ó menos baja. Sabemos que estos aparatos se usan oficialmente en varios países (en la República Argentina es oficial el uso del aparato Abel) para la determinación de los puntos de inflamación de los kerosenes, cuyo mínimo está reglamentado; 21 grados C. en Alemania, 28 grados en Rusia, 35 grados en Francia y 40 grados en la República Argentina, y de los aceites lubrificantes.

El punto de combustión le hemos determinado en vaso abierto poniendo en una pequeña cápsula de porcelana una cantidad de petróleo y calentando sobre un baño de arena mientras agitábamos con un termómetro; el punto de combustión era tomado cuando el líquido se encendía permanentemente al arrimarle una pequeña llama.

De esta manera obtuvimos los siguientes datos:

PROCEDENCIA	Punto de inflamación	Punto de combustión
Tartagal	85 grados	160 grados
Aguaray.	90 "	165 "
Yacuiva	70 "	"
Cacheuta.	45 "	90 "
Neuquén	85 "	150 "
C. Rivadavia . . .	40 "	80 "

Vemos que la temperatura de inflamación y de combustión de los petróleos de Salta y Neuquén sobrepasa de mucho los límites que se asignan generalmente á los petróleos pesados, pero esto no debe llamar la atención si se tiene en cuenta que estas muestras habían perdido la mayor parte de sus productos volátiles, lo que no sucede con los de Cacheuta y Comodoro Rivadavia, que aunque densos tienen puntos de inflamación y de combustión sensiblemente más bajos.

El petróleo de Yacuiva tiene un punto de inflamación relativamente bajo si se considera que también procede de infiltraciones superficiales.

Poder calorífico

La composición de los petróleos es tal que ellos constituyen substancias suceptibles de suministrar, por combustión directa, una gran cantidad de calor, y ser por consiguiente, ventajosamente utilizables para la calefacción industrial.

El poder calorífico de los petróleos varía entre límites muy estrechos, estando generalmente comprendido entre 10 y 11.000 calorías.

Estos números establecen netamente la superioridad del poder calorífico de los petróleos sobre el de las hullas de mejor calidad. Si se agrega á esta ventaja, las que podrían resultar del empleo de un combustible que quema sin dejar cenizas cuya introducción en los hogares de las calderas puede ser efectuada fácil y automáticamente de una manera uniforme y regular, suprimiendo el trabajo penoso de los foguistas y produciendo una temperatura siempre igual, que no varía, co-

mo en el caso de la hulla, con el espesor de la carga sobre las parrillas, se comprende la importancia que tienen todos los ensayes relacionados con esta aplicación del petróleo.

Por estas razones cuya importancia aumenta por el hecho de no poseer la República Argentina yacimientos carboníferos explotables, nos hemos preocupado de determinar el poder calorífico de los petróleos argentinos que hemos examinado, para lo cual hemos empleado el método de combustión directa en una bomba calorimétrica de Malher, modificada con objeto de permitir el dosage de los gases de la combustión, construída por Julius Peters, de Berlín.

Las muestras analizadas habían estado en contacto durante mucho tiempo con fragmentos de cloruro de calcio fundido, en un recipiente cerrado, asegurándose así le eliminación del agua sin perder las substancias volátiles.

Damos en seguida los resultados obtenidos por nosotros en los petróleos argentinos y de Yacuiva y el poder calorífico de algunos petróleos importantes, que sacamos de Tassart (1).

Petróleo	pesado de Pensylvania	10672	calorías
"	pesado de Ohio	10399	"
"	pesado de Bakú	10800	"
"	liviano de Bakú	11064	"
"	de Yacuiva	10864	"
	de Agnaray	10525	"
	de Tartagal	10716	"
	de Neuquen	10510	"
	de Comodoro Rivadavia	10519	"

Los calores de combustión de los petróleos argentinos, son mayores á medida que disminuye su densidad; lo que se explica por el mayor poder calorífico de las partes más volátiles, y son comparables á los de sus similares los petróleos pesados de distintas procedencias.

---

(1) Loc. cit

CAPITULO II

Fraccionamiento de los petróleos

Comunmente los petróleos no se emplean tal como se extraen de los pozos, siendo esto sólo posible cuando se les utiliza como combustible, ó cuando por no tener productos muy volátiles, parafinas fácilmente solidificables por el frío y asfaltos pueden ser usados como lubrificantes al estado natural. Más raramente es posible su empleo directo en el alumbrado. Pero en la mayoría de los casos hay que someterlos á la refinación.

Esta operación consiste esencialmente en destilar el petroleo bruto después de haberlo privado del agua que pudiera contener, en grandes alambiques de hierro de formas muy variables, y recoger las fracciones que pasan por orden de densidad y temperaturas de destilación; datos que se controlan permanentemente.

Se obtienen así sucesivamente, por simple calefacción de los alambiques, los productos siguiente:

1. Esencias de diferentes densidades.
2. Kerosenes.
3. Aceites de parafinas y aceites lubrificantes; la destilación de estos productos es facilitala por introdución de vapor de agua sobrecalentado, y á menudo también, por el empleo del vacío. Según que la destilación sea interrumpida más ó menos pronto, queda en los alambiques un residuo análogo al alquitrán ó á la brea, que se designa con los nombres de alquitrán de petróleo, brea de petróleo ó asfalto de petróleo.

Cuando la destilación ha sido hecha á fuego directo y llevada rápidamente hasta que el residuo se carboniza, se obtiene coke de petróleo, carbón muy puro que sirve para la fabricación de electrodos.

Los productos obtenidos de esta manera son agitados con ácido sufúrico y después con soda cáustica que los priva de cierto número de substancias perjudiciales por el mal color y olor que les imparten.

De manera que para juzgar del valor industrial de un petróleo, es necesario someterlo á ciertas operaciones que permitan darnos darnos una idea de la cantidad que contiene de productos utilizables (bencinas, kerosenes, aceites solares, aceites lubrificantes, etc.), lo mismo que de otros que limitan sus aplicaciones (asfaltos).

Entre estas operaciones ocupa el primer lugar la destilación fraccionada, por ser la que siempre se realiza en la industria y que tiene su razón científica en la diferencia de volativilidad de los principios que constituyen el petróleo.

Por esta razón nos ocuparemos en este capítulo extensamente de esta operación, comenzando por el estudio de la acción del calor sobre los petróleos y los fenómenos que origina, y completando con los otros medios de fraccionamiento, como precipitación fraccionada por medio del frío y de los disolventes, que aunque son utilizados en casos más particulares, tienen sin embargo, mucha importancia.

Acción del calor sobre los petróleos — Cracking

Constituyendo el conocimiento de los fenómenos originados por la aplicación del calor sobre los aceites minerales, el principio sobre el que reposan los métodos racionales y científicos de análisis y elaboración de estos productos, creemos conveniente dedicarle especial atención, máxime si tenemos en cuenta que esto nos facilitará la interpretación de ciertos hechos y divergencias que hemos observado en los resultados obtedos por algunos autores que han efectuado destilaciones de petróleos argentinos y de los que, á veces, han sacado conclusiones exageradas ó no suficientemente fundadas respecto á la composición de los mismos.

Cuando se somete el petróleo á la acción progresiva del calor, los principios que lo constituyen se desprenden sucesivamente y por orden de volativilidad, al mismo tiempo que la masa se modifica bajo la influencia de las acciones pirogenadas. Parecería fácil entonces, fraccionar los productos de la destila-

ción recogiéndolos entre determinados límites de temperaturas; pero no sólo no es posible separar por simple destilación las especies químicas que componen un petróleo debido al gran número de éstas existentes á puntos de ebullición próximos; sino que, á consecuencia de la poca estabilidad de muchos hidrocarburos que lo forman y que se descomponen diferentemente según la marcha de la destilación, un mismo petróleo puede dar resultados variables según las condiciones en que se ha efectuado ésta.

Durante la destilación, el termómetro sigue una marcha ascendente más ó menos rápida según la naturaleza del aceite tratado y también según el modo de aplicación del calor; pero, cualquiera que sean estas condiciones, la densidad de los productos que destilan va creciendo.

Sin embargo han sido constatadas algunas excepciones por Mendelejeff que ha encontrado para diversas fracciones de un petróleo del Cáucaso los números siguientes:

Fracción 58, 62, 100 y 110 grados.

Densidad 0,6750-0,6720,-0,7609 y 0,7539, respectivamente.

Para un petróleo americano, el mismo autor ha encontrado:

Fracción 80 y 92 grados.

Densidad 0,7347-0,7069.

Si se continúa la destilación llega un momento en que la columna termométrica, que hasta entonces no había dejado de subir, comienza á oscilar. Este momento es muy marcado y es generalmente anunciado por la producción de vapores blancos en el interior de la retorta. Al mismo tiempo la densidad de los productos destilados disminuye y se deposita coke en el fondo del aparato de destilación; á veces en lugar de coke, se forman productos coloreados que disolviéndose en el líquido en que se han originado, aumentan considerablemente su coloración.

Es á este importante fenómeno que tiene su origen en la descomposición por el calor de ciertos hidrocarburos á peso molecular elevado y formación de otros más livianos, que se denomina "cracking" (del inglés, quebrar).

El cracking no es como su nombre lo indica, una simple fragmentación de las moléculas, sino una verdadera disociación que genera, conforme á las leyes formuladas por Berthelot,

compuestos más estables, generalmente más pobres en hidrógenos que los hidrocarburos de que provienen.

Estando los petróleos casi exclusivamente constituídos por hidrocarburos saturados homólogos de los cuales existen varias series; después del cracking, estos hidrocarburos están mezclados á otros de series diversas, especialmente de olefinas.

Si la temperatura á la que se ha efectuado no ha sido muy alta, se obtienen carburos más livianos que son en su mayor parte líquidos. Si por el contrario, la temperatura es elevada, estos cuerpos se hacen cada vez más volátiles y aun gaseosos como el metano y el etileno; se forman en resumen: carbón, algunos carburos pesados y sobre todo, carburos ó molécula menos cargada de carbono é hidrógeno, más livianos é inflamables.

Esta destrucción ha sido verificada por Thorpe y Young sobre los últimos términos de la serie de los hidrocarburos saturados, que son sólidos á la temperatura ordinaria y que constituyen la parafina. Estos autores han constatado que destilando bajo presión estos hidrocarburos, se descomponen no solamente en términos más simples, sino también en hidrocarburos pertenecientes á otras series, especialmente de olefinas. Dirigiendo parafina sobre coke al rojo, aquélla se descompone y se transforma sobre todo en productos gaseosos. Un análisis de estos gases ha dado:

Metano	o/o	54,92
Etileno	"	28,91
Hidrógeno	"	5,65
Oxido de carbono	"	8,94
Anhidrido carbónico	"	0,82

Por nuestra parte hemos observado constantemente, durante el cracking, la formación de pequeñas cantidades de agua que se depositaba en forma de gotitas en el fondo de los recipientes donde recogíamos las fracciones. Nos explicamos fácilmente el fenómeno como originado por la acción del hidrógeno que se produce en la disociación, sobre el oxígeno contenido en el aparato ó en ciertos compuestos del mismo petróleo.

El fenómeno del cracking se puede probar de una manera evidente, destilando un petróleo denso, que son los que tienen mayor cantidad de hidrocarburos inestables, y recogiendo fracciones del décimo del volúmen total, de las cuales se determi-

nan las densidades y los límites de destilación; hecho esto se mezclan las fracciones y se destila nuevamente, fraccionando y determinando los mismos datos que en la primera destilación. En seguida se notará que las fracciones recogidas en la segunda operación, tienen densidades menores y límites de destilación más bajos que sus correspondientes de la primera.

El cracking es aprovechado por los industriales cuando tienen interés en aumentar el rendimiento en aceites de iluminación á expensas de los aceites pesados; para lo cual someten los petróleos después de haberles extraído las esencias y kerosenes, á la acción prolongada del calor, en calderas especiales llamadas "black pots" cuyas paredes sobrecalentadas facilitan la disociación de los hidrocarburos pesados. Se obtienen así kerosenes de inferior calidad y difíciles de ser descolorados por el ácido sulfúrico.

En los ensayos de laboratorio cuyo objeto es determinar el valor industrial de un petróleo, hay sumo interés en evitar, en cuanto sea posible, la producción del cracking; porque originando éste, como hemos dicho hace un momento, hidrocarburos livianos á expensas de los pesados, y esto en cantidades muy variables según las condiciones en que ha sido efectuada la destilación, sucedería que un mismo petróleo podría dar en diferentes operaciones, resultados muy distintos, imposibles de ser comparados.

Las condiciones para que el cracking se produzca en menor escala, son: primero, que la destilación sea llevada lo más rápidamente posible, y segundo, que la relación entre la capacidad del aparato destilatorio y su contenido en petróleo sea mínima. Estas se explican porque evitando un sobrecalentamiento de los vapores, desaparece en gran parte la causa misma del fenómeno. Sin embargo, no siendo posible eliminar totalmente esta causa de error, se ha hecho necesaria la adopción de métodos de destilación en condiciones perfectamente determinadas de antemano y que deben indicarse al darse los resultados de una destilación que de otra manera tendrían poco valor.

También las destilaciones sucesivas hacen aumentar progresivamente, como hemos visto, el rendimiento de un petróleo en hidrocarburos livianos; encontrándose así, cuando se aplica

este método, que petróleos que en la primera destilación dan únicamente aceites pesados, por rectificación de éstos se llegan á encontrar kerosenes y aun esencias que al principio no tenían y que han sido originados indiscutiblemente por la acción del calor.

Por estas razones nos hemos preocupado desde un principio, en adoptar algunos métodos de destilación que á la vez que fueran conocidos universalmente, nos permitieran comparar rigurosamente los resultados que obtuviéramos con los obtenidos por los mismos métodos por autores especialistas y poder así cumplir con uno de los objetos principales que nos hemos propuesto en este trabajo.

Destilación fraccionada

Esta operación es la que mejor conviene para reconocer el carácter de un petróleo bruto, en particular bajo el punto de vista de su rendimiento en bencinas, kerosenes, aceites lubrificantes, etc.; el que puede ser extremadamente variable conformemente á la diversidad de composición de los aceites brutos.

Los resultados dados por la destilación difieren esencialmente, como se ha dicho, según la disposición y el tamaño de los aparatos empleados y según la velocidad con que ha sido llevada aquélla. Es por lo tanto necesario efectuar la destilación según las conveniencias de cada caso y teniendo en cuenta continuamente el objeto perseguido.

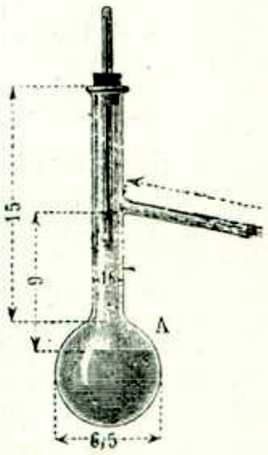
Es así que se debe distinguir ante todo, los ensayos de destilación para el control de la fabricación ó ensayos técnicos, que deben hacerse con aparatos que respondan en lo posible á las condiciones exigidas por el fin propuesto y los ensayos de destilación para los usos comerciales y aduaneros, que deben dar resultados comparables siempre y que puedan ser reproducidos en todas partes; y que deben por lo tanto efectuarse con aparatos de construcción y dimensiones perfectamente definidas por convención.

Como nosotros teníamos el doble interés de estudiar técnica y científicamente los petróleos argentinos que teníamos á nuestra disposición, en el primer caso para conocer los resultados que aproximadamente darían dichos productos si se les sometieran á la destilación en grande escala, es decir su valor

industrial, y en el segundo, para someter aquellos resultados á una comparación con los obtenidos con el mismo método, con petróleos bien estudiados y poder deducir de esta manera el mayor número de conclusiones rigurosas, hemos adoptado los dos métodos de ensayos que acabamos de mencionar y elegido para llevarlos á cabo, los aparatos que reunieran mayores condiciones de comodidad, exactitud y sobre todo de universalidad.

Destilación fraccionada normal (según Engler)

En los laboratorios de las aduanas de algunos países, se emplean aparatos metálicos tales como los de Regnault modificado por Luynes, en Francia, y el construído por Engler á pedido del gobierno, en Alemania, para los ensayos por destilación de los petróleos brutos y que siguiendo las instrucciones impuestas, dan resultados suficientemente comparables entre sí para ejercer el control aduanero. Como estos aparatos metálicos no tienen mayores ventajas sobre los de vidrio y como están construídos con un fin muy particular, no los hemos tenido en cuenta para nuestro trabajo.



El método que hemos adoptado para efectuar la destilación fraccionada de laboratorio, es el de Engler modificado por Ublelohde y que ha sido aceptado por el Congreso Internacional del Petróleo, reunido en Bucarest.

En el primitivo aparato de Engler se unía á este balón un tubo de cobre acodado que penetraba en una bureta rodeada por un refrigerante en el que circulaba agua fría. La marcha de la destilación era discontinua, es decir, que una vez alcanzado el límite de temperatura deseado, se quitaba la llama hasta que el termómetro descendía hasta 26° y se volvía á colocar hasta alcanzar nuevamente el límite. Esta operación se repetía tantas veces hasta que no pasara más líquido debajo de dicha temperatura y entonces se continuaba la destilación hasta otro límite.

Las fracciones se medían en la bureta y á veces se pesaban.

Nosotros hemos creído conveniente adoptar las modificaciones á que nos hemos referido y que consisten en reemplazar el tubo de cobre y la bureta por un refrigerante de vidrio y tubos graduados y destilar sin interrupción.

El comienzo de la destilación, es en este método, por convención, la temperatura que indica el termómetro en el instante en que la primera gota cae de la extremidad del tubo refrigerante.

Como no teníamos á nuestra disposición el refrigerante correspondiente al aparato, hemos reemplazado éste con uno cuya longitud fuera suficiente para condensar totalmente los vapores, y para que esta modificación del aparato no alterara los resultados en lo que se refiere á la anotación del comienzo de la destilación, hemos tomado esa temperatura cuando la primera gota caía de la extremidad del tubo de desprendimiento del balón. De esta manera hemos obtenido números evidentemente inferiores á los que se obtendrían con el refrigerante tipo, pero que se aproximan más al verdadero comienzo de la destilación de los petróleos sometidos al ensayo; pues según Ubbelohde siguiendo el método original, se obtienen temperaturas hasta 20 grados mayores que el punto real de destilación.

La velocidad de la destilación debe ser tal que permita recoger 2,5 centímetros cúbicos por minuto.

Sabemos que estas condiciones de forma y volumen del aparato y velocidad de la destilación, son las más apropiadas para evitar en lo posible la producción del cracking.

Como pequeñas cantidades de agua podían perjudicar en la destilación, por las sacudidas violentas que su presencia ocasiona cuando se destila y que pueden fácilmente hacer desbordar el petróleo, hemos agitado previamente éstos con cloruro de calcio fundido y dejado reposar por largo tiempo el frasco que lo contenía, bien tapado, sobre una superficie caliente (50 á 60 grados), para facilitar de esta manera la separación del agua y su absorción por el cloruro del calcio. A pesar de estas precauciones, algunos petróleos como los de Comodoro Rivadavia y Neuquén que contenían grandes cantidades de agua y de la cual se separaba con dificultad dada su consistencia espesa y

asfaltosa, nos obligaron á calentar suavemente durante largo tiempo hasta que toda el agua hubo destilado y recién entonces activar la operación.

Otro punto importante para fijar, por lo que hemos dedicado especial atención, era el relacionado con modo de fraccionamiento y clasificación de los destilados. Se puede decir sin temor de exagerar, que no hay dos autores que adopten el mismo sistema; lo que trae á menudo confusiones en la interpretación de los resultados. Además es común ver análisis por destilación de petróleos, en los que se ha fraccionado y clasificado los productos, siguiendo sistemas adaptados especialmente á las necesidades industriales de algunos países y á veces,sólo de algunas fábricas, sin tenerse en cuenta el fin propuesto por un análisis de laboratorio y mucho menos la procedencia de los petróleos sometidos á exámen, que, como veremos trae consigo diferencias no sólo cuantitativas, sino también cualitativas respecto á la composición de los mismos productos industriales.

Nosotros siguiendo el fin propuesto de adoptar los métodos más universales, hemos seguido la clasificación de Engler, que por lo demás se imponía desde que forma parte del método de destilación ideado por este autor. Esta clasificación aceptada también por el Congreso del Petróleo de Bucarest, consiste en dividir los destilados por temperaturas en tres grandes grupos, que son:

Productos que destilan antes de 150 *grados C.* (*Esencias*).

Productos que destilan entre 150 *y* 300 *grados* (*Aceites de iluminación*).

Productos que destilan sobre los 300 *grados C.* (*Resíduos*).

De manera que una destilación fraccionada puede reducirse simplemente á separar y medir estos tres grupos de destilados; pero conviene cuando se quiere hacer un examen más minucioso de un petróleo, fraccionar de veinte en veinte grados y determinar de cada fracción: el volumen, la densidad, la solubilidad, el índice de refracción, etc.; datos que además de hacernos ver detalladamente la marcha de la destilación, nos permiten hacer algunas inducciones sobre la naturaleza química de los componentes del petróleo.

En el cuadro siguiente se verán los resultados que hemos

obtenido del fraccionamiento por el método de Engler, de los petróleos argentinos y de algunos petróleos importantes (Sumatra, Texas), que se introducen en la República Argentina por la Compañía Nacional de Aceites para ser refinados y que han sido analizados oficialmente por nosotros en la Oficina Química Nacional. Incluímos entre estos petróleos el de Yacuiva, para poder compararlo con los de Salta, á cuyo mismo yacimiento parece pertenecer. También tomamos de Engler los resultados de la destilación fraccionada de algunos petróleos importantes y la del petróleo de Cacheuta, dando de ésta en el cuadro común, nada más que los resultados finales; porque el sistema de fraccionamiento seguido con este petróleo, de 25 en 25 grados, no permitía colocarlo junto á los otros. Sin embargo daremos aparte el fraccionamiento completo de este petróleo.

Resultado de la destilación fraccionada según Engler

Procedencia del petróleo bruto	Densidad á 15°	Comienzo de la destilación	Hasta 130°	130° á 150°	150° á 170°	170° á 190°	190° á 210°	210° á 230°	230° á 250°	250° á 270°	270° á 290°	290° á 300°	Hasta 150° (Esencias) %	150° — 300° (Aceites de Hum.) %	Sobre 300 (Residuo) %
Pensylvania	0,801	74°	24,5	7,0	4.5	4,5	6,5	5,0	4,75	3,25	4,0	2,5	31,5	35,0	33,5
Bakú (Bibieybat)	0,859	91°	16,0	7,0	6,5	6,5	5,0	5,0	5,0	5,5	3,5	1,0	23,0	38,0	39,0
Galitzia (Slobodka)	0,823	90°	16,0	10,5	10,25	6,5	6,5	7,0	6,75	6,0	3,5	0,5	26,5	47,0	26,5
Texas	0,850	55°	9,5	7,0	3,0	5,0	5,0	5,0	5,5	6,0	5,5	3,0	16,5	38,0	45,5
Sumatra	0,783	52	41,0	17,5	7,3	7,6	6,0	3,5	3,4	2,9	2,5	2,0	58,5	35,2	6,3
Yacuiva (Bolivia)	0,898	170°	—	—	—	—	2,0	2,5	5,5	8,0	7,0	6,0	—	31,0	69,0
Aguaray (Salta)	0,928	245	—	—	—	—	—	—	—	4,8	7,5	5,0		17,	82,7
Tartagal (Salta)	0,908	195°	—	—	—	—	—	—	—	8,0	6,5	3,0	—	15,5	84,5
Cacheuta (Mendoza)	0,903	45°	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6,4	24,1	69,5
Neuquén	0,915	210°	—	—	—	—	—	—	4,7	5,2	7,4	4,7		22,0	78,0
C. Rivadavia (Chubut)	0,957	215°	—		—	—	—	—	—	—	4,0	5,0	—	9,0	91,0

La destilación fraccionada efectuada por Engler (1) del petroleo de Cacheuta, y cuyos resultados hemos colocado en el cuadro común, es la siguiente:

Comienzo de la destilación... ... 15° C

100 cm3 dieron:

Hasta 125°.....	3.6	cm3
De 125° á 150°.....	2.8	»
» 150° » 175°.....	4.0	»
» 175° » 200°.....	3.8	»
» 200° » 225°.....	3.3	»
» 225° » 250°.....	4.4	
» 250° » 275°.....	5.0	
» 275° » 300°.....	3.6	»
« 300° » 310°.....	4.6	»

No nos ha sido posible incluir en nuestro cuadro, las destilaciones fraccionadas efectuadas por el doctor Zuber (2) con el petróleo de la Laguna de la Brea (Jujuy) y por mis profesores, los doctores J. J. J. Kyle (3) con el mismo petróleo y A. Quiroga (4) y E. Herrero Ducloux (5) para el de Sierra Lotena; en el caso del primer petróleo, por haber sido efectuadas aquellas en condiciones completamente distintas de las nuestras, y en el de este último, por que desconocíamos en absoluto estas condiciones.

De todos estos resultados podemos deducir que los petróleos argentinos, tal como se han hallado superficialmente, no contienen esencias ni kerosenes; siendo las fracciones destiladas antes de los 300° C demasiado pesadas para su empleo para el alumbrado. El petróleo de Cacheuta se mostró completo, es decir conteniendo esencias y kerosenes, pero sabemos que este procedía de buena profundidad. También el petróleo de Yacuiva muestra un porcentaje bastante elevado de productos que destilan antes de los 300°, que llama la atención, sobre todo, si se tiene en cuenta que también procedía de infiltraciones superficiales.

También los datos de los doctores Kyle y Zuber sobre el petró-

(1) Loc. cit.
(2) » »
(3) »
(4) »
(5) »

leo de la Laguna de la Brea, permiten deducir que también este petróleo estaba desprovisto de esencias y kerosenes livianos, siendo ricos en aceites pesados, lo mismo que los que hemos analizado procedentes de los otros terrenos petrolíferos.

En efecto, el ensayo de fraccionamiento efectuado por el doctor Kyle sobre ese petróleo, dió en la primera destilación, llevada hasta carbonización del resíduo, solo 10 por ciento aproximadamente de productos que destilaban antes de los 300°, pasando los aceites restantes, después de esta temperatura. Sometiendo después á una segunda y tercera destilación la totalidad de los aceites destilados que constituían el 90 por ciento del petróleo destilado y cuya densidad era de 0,861, obtuvo con relación al petróleo bruto empleado:

Nafta (antes de 150°)	densidad	0,740	.....	6 %
Kerosene (150° á 300°)	»	0,827	.....	34 »
Aceites densos (sobre los 300°)	»	0,900	.....	50 »

De manera que por estas rectificaciones sucesivas, la cantidad de productos destilados antes de 300°, aumentó de 10 por ciento á 40 por ciento; dando así 6 por ciento de nafta y 34 por ciento de kerosene, cuando solo tenía en el origen 10 por ciento de kerosene pesado inapto para la iluminación. Este hecho no nos debe extrañar porque sabemos que destilando en esa forma, se ha favorecido la disociación (cracking) de los productos pesados y generación á sus expensas de otros más livianos.

Hemos insistido algo sobre la manera como se ha efectuado este ensayo, para mostrar la razón que nos ha inducido á tomar el resultado de la primera destilación, y no los resultados finales, para poder compararlo, dentro de lo posible, con los nuestros, con los que están de esta manera completamente de acuerdo.

En otra destilación del petróleo de esta misma procedencia, efectuada por el doctor Zuber, pasa algo análogo, es decir, aumento del rendimiento en kerosene producido por el cracking; pero en este caso no son las destilaciones sucesivas, sino la lentitud de la destilación, la causa originaria del fenómeno, como lo demuestra el hecho que de dos destilaciones del mismo petróleo, efectuadas por este autor, una sobre 50 centímetros cú-

bicos y rápidamente, y la otra sobre 500 y lentamente, obtuvo en la primera 19.4 por ciento y en la segunda 44.3 por ciento de kerosene.

Este hecho no tendría mayor importancia para nosotros, si de este análisis no pretendiera deducir su autor, conclusiones respecto á la naturaleza química de los componentes de este petróleo. En efecto, basándose en las oscilaciones del punto de ebullición que, según él, se produjeron varias veces en la segunda destilación á pesar de mantener el fuego siempre igual, y que atribuye con justa razón, á una parcial descomposición de los hidrocarburos mas pesados, este autor saca la conclusión de que este petróleo está constituído por hidrocarburos de la fórmula general C_nH_{2n}, que, como veremos, están contenidos en los petróleos rusos; porque estos se descomponen, según él, notoriamente con mucha más facilidad que los de la fórmula C_nH_{2n+2} contenidos en los petróleos norteamericanos.

Otra comprobación de su manera de pensar lo consistía también el hecho de que agitada la fracción de ese petróleo correspondiente al kerosene con ácido sulfúrico, la mezcla se calentaba considerablemente y desprendía anhidrido sulfuroso y el ácido se cargaba de una regular cantidad de substancias resinosas.

No nos parece que estos hechos sean de naturaleza de permitir sacar deducciones de ese orden; que sólo son posibles por un estudio físico y químico detenido de los productos de fraccionamiento. Los fenómenos de descomposición que ha observado Zuber y de los cuales ha sacado esas consecuencias, son generales en las destilaciones de petróleos y ya hemos insistido bastante sobre ellos para no necesitar hacerlo nuevamente. Sólo diremos que basta contemplar un cuadro de destilación de petróleos de distintas procedencias, rusos y americanos inclusive, para convencerse del igual comportamiento de estos á la acción del calor, en lo que se refiere á la producción de dichos fenómenos, no presentando particularidades que los puedan hacer distinguir. Además, las condiciones en que ha operado dicho autor la segunda destilación, eran muy irregulares y deficientes, pues calentaba con una lámpara de alcohol á doble tiro que

no tenía suficiente fuerza para hacer pasar tantos aceites como en la primera destilación; por lo que tuvo que interrumpirla cuando quedaba todavía una tercera parte del petróleo en la retorta. De esta manera nos explicamos perfectamente la intensidad de la descomposición y que se tradujo en las frecuentes y grandes oscilaciones del punto de ebullición que Zuber observó durante la destilación y que atribuyó en último análisis á la existencia predominante en este petróleo de los hidrocarburos contenidos en los petróleos rusos.

Por lo que respecta al calentamiento y desprendimiento de anhidrido sulfuroso producido cuando se trataba el kerosene por ácido sulfúrico y de la regular cantidad de substancias resinosas que este arrastraba consigo, también son hechos comunes en la refinación de los petróleos, cualquiera que sea su procedencia, y de los que tampoco es posible sacar conclusiones sobre la naturaleza química de los principios inmediatos del petróleo. Estos fenómenos suceden siempre que se tratan con el ácido sulfúrico los productos destilados, con el objeto de purificarlos, y especialmente los que provienen del cracking; el que produce, como sabemos, gran cantidad de hidrocarburos etilénicos absorvibles por el ácido sulfúrico con producción de sulfoácidos. También los productos asfaltosos son atacados por el ácido lo mismo que ciertos hidrocarburos á peso molecular elevado, y todo esto con formación de productos resinosos que son arrastrados por el ácido sulfúrico que se ennegrece.

Hechas las anteriores consideraciones veamos las consecuencias que se pueden sacar de la comparación de los resultados de la destilación fraccionada de los petróleos argentinos con los de los petróleos más importantes.

A primera vista, parecería imposible tal comparación, dado que las muestras de petróleos argentinos que hemos destilado eran todas incompletas, es decir, que estaban desprovistas de la partes más volátiles, debido á su procedencia superficial, en la mayor parte de los casos; cosa que no sucede con los petróleos extranjeros cuyos análisis se dan en el cuadro de destilación precedente. Pero relacionando estos resultados de la destilación fraccionada de los petróleos brutos, con las densidades de

los mismos, podemos deducir algunas consecuencias importantes.

Ya hemos dicho al tratar de la densidad de los petróleos, que los petróleos americanos de 0.885 de densidad, no dan generalmente, casi, productos que destilan antes de 300°, mientras que los petróleos rusos de igual densidad, suministran buenas cantidades de dichos productos.

Los petróleos argentinos se asemejan en esto á los petróleos rusos, pues con densidades superiores á 0.900, dan todavía, como se puede ver, regulares cantidades de la fracción inferior á 300°.

Los resultados de la destilación del petróleo de Cacheuta, permiten, tratándose de un petróleo completo, hacer mejor una comparación; cosa que ya su autor hizo declarando que el contenido en kerosene de dicho petróleo era mucho menor que el de Pensylvania, que tiene hasta 75 por ciento, pero que alcanza casi al del petróleo de Bakú con 25 á 28 por ciento.

CAPITULO III

Ensayos industriales

Destilación técnica

Para que un ensayo de destilación de este género pueda dar resultados directamente utilizables para el trabajo industrial, es necesario que el aparato empleado reproduzca, tan exactamente como sea posible, las condiciones de la operación industrial, destilando ya sea á fuego directo ó al vapor de agua. Como raras veces es posible realizar perfectamente esta similitud, no se puede contar siempre que los resultados del ensayo de laboratorio concuerden con la destilación en gran escala.

Esta operación la hemos efectuado en el laboratorio de la refinería de petróleo que la Compañía Nacional de Aceites tiene en Campana, bajo la dirección del director técnico de la misma, ingeniero-químico don Rodolfo Reichart, competente especialista en la materia.

El aparato que hemos utilizado, cuyas dimensiones y modo de empleo están, según nos lo ha manifestado dicho químico, en relación con la capacidad de las grandes calderas de destilación y la forma como se efectúa ésta, consiste en una pequeña caldera vertical de tres litros de capacidad. La forma de esta caldera es cilíndrica, redondeada en la parte inferior y abierta en la superior donde tiene un reborde que permite cerrar herméticamente con una tapadera cuyo ajuste se hace perfecto mediante una rodaja de chapa de amianto y tornillos de presión. La tapadera tiene dos agujeros en uno de los cuales se adapta un termómetro de 360° y por el otro sale el tubo de desprendimiento, también metálico. Los vapores son condensa-

dos perfectamente por pasaje á través de un largo refrigerante de metal por el que circula abundante agua fría. La calefacción se hace por medio de un potente mechero á gas y se impide el enfriamiento del aparato por una camisa metálica que lo rodea.

Según el ingeniero Reichart, este aparato es igual al que emplea el conocido especialista en petróleos M. Boverton Rewood, por lo que operando con él ha obtenido siempre resultados exactamente iguales á los obtenidos por ese autor.

La manera de operar es la siguiente: se colocan en la caldera, tres litros de petróleo previamente separado del agua que pudiera contener y se caliente gradualmente. Cuando cae la primera gota de destilado de la extremidad del refrigerante, se anota la temperatura y desde entonces se recogen fracciones del 5 por ciento del volumen total ó sea de 150 centímetros cúbicos cada una, anotando la temperatura en el preciso momento en que cada fracción comienza y termina de destilar. La velocidad de la destilación debe ser tal que cada fracción destile en diez minutos ó sea para la destilación total tres horas y media. Cuando la temperatura se acerca al límite del termómetro, conviene sacar este y continuar la destilación hasta la carbonización del resíduo.

Sobre cada una de las fracciones obtenidas de la manera que hemos indicado, se determina la densidad á 15°. Generalmente estas aumentan progresivamente hasta llegar á un momento, que corresponde á la producción de humos blancos en el interior del aparato y generalmente á oscilaciones del punto de destilación. Ya sabemos á que atribuir estas variaciones.

Como esta operación requiere por lo menos tres litros de petróleo de los que no siempre hemos dispuesto, nos hemos visto obligados á efectuarla tan sólo con los de Tartagal, Neuquen y Comodoro Rivadavia.

Los resultados de estas destilaciones, los hemos colocado en el siguiente cuadro junto con los de algunos petróleos que introduce la Compañía Nacional de Aceites para su refinación y cuyos análisis efectuados en las mismas condiciones nos han sido facilitados por el ingeniero Reichart.

Número	TARTAGAL		NEUQUÉN		C. RIVADAVIA	
	D. 0,9088		0,9150		0,9570	
	Temp. de dest.	Densidad	Temp. de dest.	Densidad	Temp. de dest.	Densidad (1)
1	150° - 283°	0,8696	225° - 238°	0,8285	202° - 282°	—
2	283° - 295°	0,8692	268° - 282°	0,8375	282° - 304°	—
3	295° - 304°	0,8742	282° - 295°	0,8450	304° - 315°	—
4	304° - 315°	0,8809	295° - 308°	0,8480	315° - 318°	—
5	315° - 326°	0,8858	308° - 315°	0,8520	318° - 324°	—
6	326° - 335°	0,8885	315° - 321°	0,8550	324° - 323°	—
7	335° - 341°	0,8896	321° - 323°	0,8570	323° - 320°	—
8	341° - —	0,8890	323° - 324°	0,8590	320° - 314°	—
9	—	0,8818	324° - 326°	0,8620	314° - 301°	—
10	—	0,8707	324° - 328°	0,8650	301° - 298°	—
11	—	0,8750	328° - 327°	0,8660	298° - 294°	—
12	—	0,8700	327° - 332°	0,8690	294° - 283°	—
13		0,8690	—	0,8720	283° - 280°	—
14	—	0,8570	—	0,8750	280° - 291°	—
15	—	0,8650	—	0,8400	Coke	—
16	—	0,8690	—	0,8840	—	—
17	—	0,8630	—	0,8840	—	—
18	—	0,8610	—	0,8810	—	—
19	—	Coke	72 cm3	0,8920	—	—
20	—	»	—	Coke	—	—

Número	GALITZIA		RUMANIA		PERÚ	
	Densidad 0,8691		Densidad 0,8512		Densidad 0,8814	
	Temp. de dest.	Densidad	Temp. de dest.	Densidad	Temp. de dest.	Densidad
1	69° - 121°	0,7340	80° - 130°	0,7590	64° - 100°	0,7046
2	121° - 138°	0,7520	130° - 150°	0,7870	100° - 123°	0,7325
3	138° - 150°	0,7640	150° - 160°	0,7970	123° - 134°	0,7495
4	150° - 163°	0,7750	160° - 170°	0,8060	134° - 146°	0,7612
5	163° - 180°	0,7850	170° - 180°	0,8140	146° - 164°	0,7741
6	180° - 199°	0,7980	180° - 190°	0,8240	164° - 185°	0,7880
7	199° - 220°	0,8130	190° - 200°	0,8390	185° - 207°	0,8045
8	220° - 242°	0,8310	200° - 225°	0,8584	207° - 237°	0,8235
9	242° - 268°	0,8480	225° - 250°	0,8726	237° - 269°	0,8460
10	268° - 290°	0,8630	250° - 261°	0,8805	269° - 301°	0,8598
11	290° - 312°	0,8770	261° - 271°	0,8858	301° - 335°	0,8780
12	312° - 332°	0,8880	271° - 279°	0,8912	335° - 365°	0,8902
13	332° - 351°	0,8940	279° - 290°	0,8918	—	0,9010
14	—	0,8970	290° - 300°	0,8990	—	0,9095
25	—	0,8990	300° - 313°	0,9010	—	0,9166
16	—	0,9010	313° - 328°	0,8964	—	0,9220
17	—	0,8990	328° - 347°	0,8884	—	0,9240
18	—	0,8910	347° - 362°	0,8888	—	0,9204
19	91 cm3	0,9150	120 cm3	0,9020	—	0,9124
20	Coke	—	Coke	—	12 cm3. Coke	—

(1) Un inconveniente imprevisto nos impidió determinar las densidades de las fracciones de este petróleo.

Número	PENSYLVANIA		TEXAS		SUMATRA	
	Densidad 0,815		Densidad 0,8505		Densidad 0,7814	
	Temp. de dest.	Densidad	Temp. de dest.	Densidad	Temp. de dest.	Densidad
1	85° - 148°	0,7320	68° - 98°	0.6704	42° - 81°	0,6797
2	148° - 160°	0,7420	98° - 128°	0,7106	81° - 96°	0,6910
3	160° - 171°	0.7510	128° - 148°	0.7414	96° - 105°	0.7062
4	171° - 181°	0,7585	148° - 158°	9.7002	105° - 118°	6.7211
5	181° - 198°	0.7696	158° - 175°	0.7710	118° - 119°	0,7351
6	198° - 218°	0,7808	175° - 198°	0,7855	119° - 125°	0,7442
7	218° . 238°	0,7900	198° - 220°	2.8005	125° - 181°	0,7520
8	238° - 258°	0.8008	220° - 270°	0,8174	181° - 137°	0.7580
9	258° - 277°	0,8096	270° - 278°	0,8325	137° - 144°	0.7640
10	277° - 290°	0,8170	278° - 308°	0,8480	144° - 151°	0,7711
11	290° - 300°	0.8215	308° - 330°	0,8505	151° - 159°	0,7780
12	300° - 323°	0.8290	330° - 358°	0 8550	159° - 169°	0.7870
13	323° - 337°	0,8400	358° - 362°	0,8575	169° - 181°	0,7960
14	337° - 335°	0.8530	362° - 368°	0.8605	181° - 198°	0,8070
15	335° - 329°	0.8680	368° - 336°	0.8624	198° - 218°	0,8154
16	329° - 321°	0.8700	336° - 362°	0.8610	218° - 242°	0 8290
17	321° - 338°	0.8640	362° - 324°	0,8572	242° - 270°	0 8152
18	338°	0.8740	324° - 322°	0,8592	270° - 320°	0,8328
19	40 cm3	0,8900	145 cm3	0,8421	320° - 380°	0,8920
20	Coke	—	Coke	—	Residuo 72 cm3	0,0080

Los petróleos de Texas y Sumatra son los mismos que hemos destilado según Engler.

Por lo que respecta á la clasificación, como se trata de operaciones industriales, son muy variables de una fábrica á otra con la naturaleza de los petróleos y las necesidades de cada una. Creemos lo mejor adoptar la que se sigue en la Refinería de Campana y que es la siguiente:

Productos que destilan	antes de	120° C....	Esencias livianas
» » »	120° á	150° C....	Nafta (Bencina)
» »	150° »	250° C....	Kerosene liviano
» »	250° »	280° C....	Kerosene pesado
» »	280° »	300° C....	Aceites intermediarios
» » »	300° »	360° C....	Aceites para gas
» » »	sobre	360° C....	Residuos ó aceite lubrificantes

Hemos dicho que estas clasificaciones se modifican teniendo en cuenta la naturaleza de los petróleos debido á que, como veremos en el próximo capítulo, para aceites de distintas proveniencias, existen diferencias, algunas veces notables, de densidad para las fracciones que destilan entre los mismos límites de temperaturas. Por esto se admiten como kerosenes las fraccione que destilan entre: (1)

(1) Engler y Ubbelohde. Loc. cit.

150° y 300° para los petróleos americanos
150° y 285° » » » rusos
150° y 275° » » » de Galitzia

Cuando se quiere deducir de los datos obtenidos en la destilación técnica, el porcentaje de los diferentes productos según tal ó cual clasificación, se toma el número de todas las fracciones comprendidas dentro de los límites de temperaturas asignados para cada producto, ó que más se aproximen á dichos límites, y se multiplica por 5, que es el porcentaje que representa cada fracción.

Para ser más exacto conviene anotar los volúmenes cuando el termómetro indica las temperaturas límites de cada producto.

Así vemos de los análisis anteriores, que la cantidad de productos que destilan antes de los 300° C varía en los petróleos argentinos entre 10 por ciento y 22 por ciento; el de Comodoro Rivadavia tiene 10 por ciento el de Tartagal 15 por ciento, el de Aguaray (1) 14 por ciento y el de Neuquen 22 por ciento, correspondiente en su mayor parte á la fracción denominada kerosenes pesados; que no sirven para la iluminación sino se les mezcla con keresenes más livianos de los cuales estos petróleos están privados, lo mismo que de esencias. Esta misma conclusión se desprendía, como se recordará de las destilaciones según Engler.

Los resultados de la destilación técnica, no son siempre suficientes, especialmente cuando se trata de petróleos pesados, para dar la cantidad exacta de producto que se obtendrían por una destilación industrial. Así, el petróleo de Comodoro Rivadavia que en el ensayo técnico dió aproximadamente 10 por ciento de kerosene pesado y pocas gotas de esencias y kerosenes para iluminación, en la destilación efectuada en la Refinería de Campana sobre 16.000 litros de producto dió los siguientes resultados:

Bencinas	Densidad	0,690 — 0,750	Promedio	0,728	Por ciento	1,2
» pesadas	»	0,750 — 0,775	»	0,768	»	0,8
Kerosene	»	0,775 — 0,860	»	0,846	»	4,8
Aceites solares	»	0,860 — 0,885	»	0,880	»	8,8
» lubrificantes	»	0,885 — 0,950	»	0,904	»	27,5
Residuo asfaltoso					»	55,1
Pérdida en la destilación					»	2,8

(1) De este petróleo teníamos los resultados finales de la destilación técnica que nos facilitó el Ing. Reichart.

Son de prever estas diferencias entre los ensayos de laboratorio y las operaciones en grande escala, porque en aquellos, las pequeñas cantidades de productos volátiles pueden escapar sin condensarse ó ser retenidos por la enorme masa relativa de aceites pesados que contienen los petróleos muy densos.

Exámen de los residuos

Otro punto digno de la mayor atención era el examen de los resíduos; llamando con este nombre el petróleo privado de los productos que destilan antes de los 300° y que en los petróleos argentinos constituyen la mayor parte (de 69 á 91 por ciento). Desgraciadamente en este punto, tropezamos con la dificultad de no poseer los medios necesarios para hacer el ensayo técnico, que era el único que nos podría informar sobre la conveniencia de utilizar estos productos como materia prima para la elaboración de aceites lubrificantes y la extracción de parafina y las propiedades de estos productos.

Es sabido que para la destilación de las fracciones correspondientes á los aceites lubrificantes, es indispensable emplear el vapor de agua bajo presión y la condensación fraccionada, y aún, á veces, recurrir al vacío como se hace en la industria, porque sin estos medios no es posible obtener cifras comparables; puesto que los aceites lubrifiantes sufren una profunda descomposición por la acción del calor. Para realizar estas condiciones, se necesitan grandes aparatos de metal en los que, como en el de Engler (1), el vapor es producido por una caldera y sobrecalentado á unos 300° antes de entrar en el aparato que contiene el aceite, el que es á su vez calentado sobre un hornillo.

La usina de Campana no tiene este dispositivo para análisis porque no lo necesita; pues la fabricación de lubrificantes es secundaria en esa fábrica, y no siendo posible improvisarlo porque los generadores de vapor están muy lejos del laboratorio, tuvimos que limitarnos á hacer las pocas determinaciones que

(1) Engler y Ubbelohde. Loc. cit.

pudimos, con mucho pesar nuestro, pues algunos petróleos como los de Salta y Yacuiva, nos mostraban por muchos caracteres ser aptos para la elaboración de aceites lubrificantes.

Engler se dedicó con detenimiento al análisis y elaboración de los resíduos del petróleo de Cacheuta (1), que constituían el 73.22 por ciento en peso del petróleo bruto. Estos resíduos tenían un olor débil, algo picante y una consistencia fuertemente viscosa, asfaltosa. El color era negro por reflexión y negro pardo por transparencia á través de capas delgadas, al mismo tiempo se observaba una ligera fluorescencia. El olor de los resíduos de los petróleos de Tartagal, Aguaray, Yacuiva, Neuquen y Comodoro Rivadavia que hemos analizado, era por lo general, igual al producto de origen, pero con el olor picante característico de los petróleos calentados. El color aumentaba de intensidad y disminuía la fluorescencia. Lo mismo puede decirse de los otros caracteres: densidad, viscosidad, temperaturas de inflamación y de combustión. La densidad del resíduo del petróleo de Cacheuta era 0.925 á 17° C; las determinadas por nosotros eran á 15°: Taratagal 0.918, Aguaray 0.940, Yacuiva 0.914, Neuquen 0.932 y Comodoro Rivadavia 0.965. Estos dos últimos resíduos tenían consistencia asfaltosa.

Los resíduos del petróleo de Cacheuta no eran aptos para su empleo directo como lubrificante, dada su consistencia asfaltosa, por lo que Engler dirigió su atención á investigar si por sucesivos tratamientos era posible obtener lubrificantes y parafinas y de que calidad. Para esto adoptó el sistema de destilación al vapor sobrecalentado y la condensación fraccionada, empleando el aparato por el ideado y cuyo principio hemos descripto brevemente. De la destilación de 3 kg. de resíduos obtuvo 20 por ciento de una mezcla de aceites solares y de gas (mistchol) de densidad 0.878 á 17°, 70 por ciento de aceites pesados ricos en parafina y 10 por ciento de resíduo. A causa de la consistencia parafinosa de los aceites había que dejar de pensar en su utilización para lubrificante y tratar de extraer la parafina, lo que se consiguió por destilaciones fraccionadas sucesivas mediante

(1) Engler y Otter. Loc. Cit. En este análisis, el resíduo era todo lo que destilaba sobre 310°.

el vapor de agua. De esta manera se obtuvieron destilados de consistencia de ungüento, ricos en parafina; la que dosada por el método de Zalozieckí (precipitación fraccionada mediante el alcohol amílico y el etílico) dió un rendimiento medio en dos operaciones de 55.5 por ciento del resíduo ó sea 25.52 por ciento del petróleo bruto.

Engler concluyó de estas experiencias que el porcentaje de parafina de dicho petróleo era extraordinariamente elevado, pero que era de advertir que estaba compuesto en su mayor parte de parafina blanda que funde ya á los 35° C. En cuanto al rendimiento en parafina dura era tan exíguo que no sería de ninguna manera conveniente su extracción.

Precipitación fraccionada

Este sistema de fraccionamiento puede hacerse por el empleo del frío ó por el de disolventes apropiados.

Así como el calor provoca la destilación de los hidrocarburos del petróleo, por orden de sus volatividades; el frío determina la solidificación en orden inverso de cierto número de los más pesados de estos compuestos, no sucediendo esto con los hidrocarburos menos densos cuyo punto de solidificación es más bajo. Así el éter de petróleo es solamente viscoso á la temperatura del aire líquido (190° bajo cero) propiedad que permite aprovecharlo como lubrificante en las máquinas de licuar aire.

En la industria, el frío se aprovecha para separar las parafinas de los aceites pesados que las contienen.

Nosotros ensayamos la acción del frío en los petróleos brutos y en los resíduos de la destilación de éstos, no obteniendo en ningún caso, aun enfriados á menos 12° con la mezcla frigorífica de hielo y sal separación de parafina. A esta temperatura solo tomaban mayor consistencia estos productos. Esto es muy importante bajo el punto de vista de su utilización directa como lubrificantes, pues la solidificación de la parafina puede ser perjudicial á la acción mecánica que deben cumplir aquellos productos. Sin embargo no se puede deducir de estas experiencias, que los petróleos que hemos exa-

minado no contengan parafinas; porque la facilidad de la separación de estas substancias por la acción del frío, está en razón inversa del contenido de los petróleos en aceites densos y ya sabemos que los petróleos argentinos son ricos en esta clase de aceites.

La precipitación fraccionada por medio de los disolventes no se utiliza industrialmente pero tiene gran importancia en los laboratorios para el aislamiento y estudio de las especies químicas de alto peso molecular cuya separación por medio del calor sería imposible dada su inestabilidad frente á dicho agente. Así K. V. Charitchkof (1) ha mostrado que se puede fraccionar el petróleo precipitándolo de su solución en alcohol amílico, por cantidades crecientes de alcohol etílico y volviendo á disolver en alcohol amílico las fracciones precipitadas y sometiendo á la misma operación, se llega á fracciones cuyas propiedades son constantes y que tienen los carácteres de especies químicas definidas. De esta manera dicho autor ha separado de la nafta de Grosnyi, los hidrocarburos siguientes, pertenecientes al grupo de los dinaftenes:

$C_{19}H_{36}$	Densidad á 15°	0,8935	sólido debajo de			—20°
$C_{21}H_{40}$	»	»	0,9050	»	»	—12°
$C_{35}H_{68}$	»	»	0,9160	»	»	6°

Aplicando este método de fraccionamiento á los distintos petróleos del Cáucaso, dicho autor encontró que estaban formados por los mismos constituyentes, pero en proporciones diversas.

El método por fraccionamiento en frío, es muy útil para la solución de diversas cuestiones técnicas; el permite estudiar un petróleo bajo el punto de vista de su contenido en aceites lubrificantes; se puede decir que en los resíduos de petróleo despues de la eliminación de los productos resinosos y atacables por el ácido sulfúrico, el contenido en aceites lubrificantes es proporcional á la cantidad de hidrocarburos insolubles en la mezcla á volúmenes iguales de alcoholes amílico y etílico.

(1) Journ. Soc. Phys. Russe tom. 35, pág. 1257-1299.

Dosage del asfalto

También la precipitación por medio de disolventes permite efectuar ciertos ensayos de gran valor técnico como son el dosage del asfalto en los petróleos y aceites lubrificantes. Este dosage tiene mucha importancia, pues la presencia de compuestos asfálticos en los petróleos brutos los hace menos aptos para su empleo directo en la lubrificación. En cuanto á los aceites lubrificantes elaborados, la existencia en ellos de asfaltos en disolución, es nociva, sobre todo, cuando deben estar expuestos á temperaturas elevadas. Tal es el caso de los compresores de aire, de los cilindros á vapor y de los motores á gas. En estas circunstancias, las substancia asfálticas, cuyo peso molecular es elevado, tienden á descomponerse mucho más que los otros elementos del aceite y forman resíduos sólidos que pueden perjudicar bajo el punto de vista de su acción mecánica. Para los aceites de este género debe darse gran importancia á la presencia del asfalto y aun exigirse su ausencia total.

En el caso de los petróleos argentinos, el dosage del asfalto tenía para nosotros un doble interés; uno que se refería á su aplicación como lubrificacantes al estado natural, dadas sus propiedades favorables de densidad, viscosidad, temperaturas de inflamación y combustión y de no separar parafina por enfriamiento y otro más científico que nos podría dar algunas indicaciones respecto á la *asfaltización* de estos petróleos dada sus condiciones de exposición á la atmósfera. Se sabe que los asfaltos son productos de oxidación y condensación de los aceites minerales, cuya naturaleza química es poco conocida. Además de las notables cantidades de oxígeno, contienen, casi siempre, azufre y nitrógeno. Esta oxidación y condensación de los petróleos es producida lentamente en la naturaleza, pero puede serlo rápidamente artificialmente, obteniéndose productos muy semejantes á los naturales. Así la Standard Oil Company, obtiene tratando los resíduos de la destilación del petróleo de California por el aire calentado á 300° un producto muy semejante al asfalto natural.

Ahora bien, como los petróleos que hemos examinado provenían, casi todos, de infiltraciones superficiales, y que en algunos

casos habían sufrido por mucho tiempo la acción atmosférica, como el petróleo del Neuquen; creímos interesante ver si á mayor exposición al ambiente correspondía mayor alteración (oxidación, etc.), medida por la cantidad de asfalto contenido.

En los petróleos hay que distinguir tres variedades de asfaltos que se caracterizan por su diferente consistencia é insolubilidad en diversos disolventes. Así se tiene:

a) Asfalto duro, insoluble en éter de petróleo (duro á los 100°).

b) Asfalto más blando, soluble en el éter de petróleo pero insoluble en una mezcla de 1 vol. de alcohol y 2 vol. de éter. (se ablanda á los 100°).

c) Asfalto blando, soluble en éter de petróleo y en alcohol-éter (1:2) pero insoluble en alcohol amílico, (blando á la temperatura ordinaria, muy viscoso á 100°).

Cuanto más duro es el asfalto más elevado es su contenido en oxígeno.

Tres métodos de dosage han sido basados en la insolubilidad de estas tres variedades de asfalto en los disolventes mencionados.

Nosotros no nos hemos ocupado más que de la primera variedad, es decir del asfalto duro á 100°, y hemos seguido para dosarlo el método de Holde, que consiste en agitar vivamente 5 gramos de petróleo con 200 de éter de petróleo (el que nosotros usamos tenía una densidad de 0.663 y procedía de la casa Poulenc). Al cabo de 24 horas se decanta la mayor parte de la solución sobre un filtro y se lava el precipitado primero por decantación y después sobre el filtro con el mismo disolvente, hasta que este no deje aceite por evaporación después del lavaje. Hecho ésto, se disuelve el asfalto, sobre el mismo filtro, con la menor cantidad de benceno caliente, se recoge la solución en un cristalizador tarado, se evapora el disolvente, se seca á 105° y se pesa. Con este método hemos obtenido los siguientes resultados que son la media de dos determinaciones:

Petróleo de Comodoro Rivadavia,	asfalto duro	o/o	2.2540
" " Neuquen	" "	"	2.1790
" " Tartagal	" "	"	0.2926

Por un inconveniente imprevisto, no hemos podido hacer esta determinación con los petróleos de Aguaray y Yacuiva, pero una prueba anterior nos había mostrado que las cantidades de asfalto insoluble en éter de petróleo, contenidas en estos productos, eran ínfimas.

Los petróleos de Comodoro Rivadavia y del Neuquen tienen mayor cantidad de asfalto que los de Salta y Yacuiva, lo que era de prever dada la coloración de los petróleos brutos y la consistencia de los resíduos.

Una primera conclusión se puede sacar de estos datos, apoyados por los otros caracteres que hemos visto, y que es: que los petróleos de Salta y Yacuiva se prestan para la elaboración de aceites lubrificantes y aun para su utilización directa como tales. En cuanto á las relaciones entre el grado de asfaltización de estos productos con la mayor ó menor exposición á la atmósfera, creemos que estas experiencias son insuficientes para mostrarlas en caso de que existieran; pues vemos que petróleos como el de Comodoro Rivadavia, proveniente de pozos profundos tienen mayor cantidad de asfalto que el del Neuquen, muy expuesto á la atmósfera, y que los otros que también provenían de exsudaciones.

CAPITULO IV

Propiedades de los productos de fraccionamiento

Este capítulo lo hemos consagrado al examen de algunos propiedades de las diversas fracciones de los petróleos argentinos, con el objeto de poder hacer algunas inducciones acerca de la naturaleza química de los hidrocarburos que los componen y también hacer extensivos para estos petróleos los trabajos que se han hecho con muchos otros de diversas proveniencias y de los cuales se han sacado importantes conclusiones respecto á la génesis de este producto natural.

Densidad

Hemos dicho que el peso específico de las fracciones de un mismo petróleo, aumenta á medida que aumenta su punto de ebullición.

Mendelejeff (1), estudiando comparativamente los petróleos americanos encontró después de muchas destilaciones fraccionadas, una relación simple entre la densidad de las diversas fracciones y sus temperaturas de ebullición; para las fracciones que hervian entre 180°-240° encontró d = 712.9 — 0.56t., siendo 1.000 la densidad agua y t las indicaciones termométricas no corregidas. De las investigaciones de este mismo autor resulta que el coeficiente de variación de la densidad con la temperatura es constante dentro de los límites ordinarios de temperatura para un mismo

(1) Bull. Soc. Chim. de Paris. Tom. 47. pág. 513.

hidrocarburo. Este coeficiente decrece á medida que la densidad ó el coeficiente de homología aumenta.

Comparando entre sí cuadros de destilación de petróleos de diferentes proveniencia, se nota que no siempre corresponden densidades iguales para los productos que destilan entre los mismos límites de temperaturas; existiendo en algunos casos, especialmente entre los rusos y americanos, diferencias notables.

Lisensko (1) estudiando comparativamente los petróleos americanos y caucásicos, observó que las fracciones de estos últimos tenían mayor densidad que las facciones de los petróleos americanos de igual punto de ebullición; lo que lo indujo á suponer que los petróleos caucásicos debían estar constituídos por diferentes especies químicas que las que componían los petróleos americanos. Esta suposición fué comprobada más tarde por una serie de químicos, quienes demostraron que dichos petróleos estaban constituídos en efecto por hidrocarburos cuyos pesos específicos, entre otras propiedades, eran distintos á los de los hidrocarburos predominantes en los petróleos americanos, siendo mayores á iguales puntos de ebullición.

En el capítulo siguiente nos ocuparemos de estas diversas series de hidrocarburos.

Se han hecho numerosas determinaciones de la densidad de las fracciones de los distintos petróleos correspondientes á iguales límites de temperaturas. Así se han encontrado para las fracciones que destilan entre 95° y 110° de los petróleos de Rusia, Norte América y Galitzia las siguientes densidades á las que agregamos la determinada por nosotros á 15° para la misma fracción del petróleo de Comodoro Rivadavia obtenida por cinco rectificaciones con la columna de Hempel.

Petróleo de Norte América	0.7100
" " C. Rivadavia	0.7265
" " Galitzia	0.7290
" " Rusia	0.7480

También Engler determinó las densidades de diversas frac-

(1) Ber. deutsche. chem. Ges. 1879, pág. 341.

ciones de petróleos de distintas proveniencias que comparó entre sí.

Para los petróleos argentinos, hemos determinado la densidad de algunas fracciones que destilaban dentro de los mismos límites de temperatura que las fracciones americanas y rusas examinadas por Engler y con cuyos resultados comparamos en el siguiente cuadro.

PROVENIENCIA DEL PETRÓLEO	Fracción 140° - 160°	Fracción 190° - 210°	Fracción 240° - 260°	Fracción 290° - 310°
Pensilvania.....	0,7550	0,7850	0,8120	0,8325
Bakú.....	0,7820	0,8195	0,8445	0,8649
Yacuiva.....	—	—	0,8371	0,862[illegible]
Tartagal....		—	0,8511	0,87[illegible]7
Aguaray....	—			0,8997
Neuquén.....	—		0,8[illegible]05	0,850[illegible]
Comodoro Rivadavia.. ...	0,7672	0,8020	0,8[illegible]31	—

Estas determinaciones muestran que, en general, las densidades de las fracciones de los petróleos argetinos, se acercan cada vez más, á medida que aumenta el punto de ebullición, á las densidades de las correspondientes fracciones rusas, llegando hasta superarlas en la mayor parte de los casos, para las fracciones que destilan entre 290°-310° (1). Las densidades de las fracciones del petróleo del Neuquen, que son las menores y las que se alejan más de las densidades de las fracciones rusas, conservan sin embargo mayor aproximación con éstas, que con las densidades de las fracciones americanas. Las fracciones más volátiles del petróleo de Comodoro Rivadavia (la que destila entre 95°-110°) se acerca más á las de las fracciones americanas que á las de las rusas pero es mayor su aproximación con la densidad de la misma fracción del petróleo de Galitzia, que como veremos más adelante, tiene carácteres intermediarios en-

(1) Esta elevación de la densidad en las fracciones pesadas, puede ser debido á la presencia de hidrocarburos aromáticos, como lo han demostrado Markovnikoff y Oglobine para los petróleos del Cáucaso (Annales de Chimie et Physique. Serie 6, tom. 2°, pág. 444).

tre los petróleos rusos y americanos; pero á medida que aumenta el punto de ebullición de aquéllas, las densidades se van aproximando cada vez más á las de las fracciones rusas.

Para el petróleo de Cachenta, Engler encontró (1) que la densidad de la fracción correspondiente al kerosene (0.809), se acercaba más á la densidad de los kerosenes americanos, siendo considerablemente más liviano que los de Rusia; pero de esta no sacó ninguna conclusión respecto á la naturaleza química de los hidrocarburos contenidos en dicho petróleo. Más todavía, esta analogía de densidad del kerosene de Cachenta con el de Norte América, no le impidió deducir de otras experiencias, como veremos pronto, que en dicho petróleo predominaban los hidrocarburos correspondentes á la fórmula general C_nH_{2n} iguales á los contenidos en gran cantidad en los petróleos de Bakú.

F. Reichert (2) basándose en los pesos específicos de las fracciones principales del petróleo de Comodoro Rivadavia, ha deducido que este petróleo es muy semejante al de Bakú y Oeldeim y que toda comparación con los de Pensylvania, es imposible.

La importancia práctica de la determinación de las densidades correspondientes á los diferentes puntos de destilación, es grande, porque permite juzgar con mayor criterio sobre el rendimiento de los petróleos brutos, en aceites de iluminación; tratándose de una propiedad que es necesario tener en cuenta para su utilización como tales. Ya sabemos que por esta razón, las fracciones que se toman como kerosene, son variables para los petróleos de Norte América, Rusia y Galitzia. También la relación de la densidad con el punto de ebullición, permite fraccionar por orden de densidades en la operación industrial; que es lo más práctico tratándose de aparatos enormes en los que es difícil tomar la temperatura de los vapores que destilan y es, por esto que la destilación técnica se impone antes de elaborar un petróleo; porque permitiendo relacionar las tempera-

(1) Loc. cit.

(2) Algunas comunicaciones sobre el petróleo de Comodoro Rivadavia.—Revista del Centro de Estudiantes de Agronomía y Veterinaria. N. 2, año 1908

turas de destilación de los productos con sus densidades, sirve de guía á la destilación en gran escala.

Indice de refracción

Una propiedad física que puede suministrar algunos datos sobre la naturaleza de los hidrocarburos que constituyen un petróleo, es el índice de refracción.

También el valor de esta propiedad aumenta con el aumentar del punto de ebullición y se ha encontrado que las fracciones de los petróleos rusos tienen índices de refracción más elevados que sus correspondientes de los petróleos americanos. Esto no quiere decir que las fracciones de petróleo de un mismo país tengan índices de refracción iguales. Riche y Roume han encontrado que para diversas fracciones de petróleos americanos de 0,800 de densidad, los índices de refracción eran 1,4425 y 1,4450.

Nosotros dándonos cuenta de la importancia que tenía esta propiedad para el fin que nos proponíamos, y siguiendo nuestro plan, hemos determinado los índices de refracción de las mismas fracciones cuyos índices de refracción en los petróleos rusos y americanos, habían sido determinados por Engler. Para esto nos hemos servido, lo mismo que dicho autor, de un aparato construído según Abbe, y que nos permitía operar con pequeñas cantidades de líquido. (1).

Los resultados que hemos obtenido, los hemos colocado para compararlos, en el siguiente cuadro, junto con los obtenidos por Engler con los petróleos americanos y rusos y con algunas determinaciones del mismo autor efectuadas sobre el petróleo de Cacheuta.

PROVENIENCIA DEL PETRÓLEO	Fracción 160° - 190°	Fracción 190° - 210°	Fracción 240° - 270°	Fracción 270° - 310°
Pensylvania	1,4220	1,4380	1,4540	1,4630
Bakú	1,4320	1,4540	1,4670	1,4750
Yacuiva	—	—	1,4619	1,4775
Tartagal	—	1,4489	1,4683	1,4750
Agnaray	—	—	—	1,4895
Cacheuta	1,4350	—	1,4730	—
Neuquén	—	1,4450	1,4524	1,4705
Comodoro Rivadavia	1,4280	1,4447	1,4628	1,4788

(1) Debemos al Dr. J. J. Gatti, la atención de habernos facilitado el uso de este aparato en el gabinete de Física Farmacéutica de la Facultad de Medicina, por lo que le agradecemos en este lugar.

Podemos decir de esta propiedad, lo mismo que hemos dicho para las densidades: que los índices de refracción de las fracciones de los petróleos argentinos, se acercan y aun sobrepasan, á medida que aumenta el punto de ebullición á los índices de las correspondientes fracciones rusas. En cuanto á las fracciones más livianas (140°-160°), la de Cacheuta tiene un índice que se aproxima, casi hasta alcanzar, al de la correspondiente fracción rusa; no sucediendo lo mismo con el de la fracción del petróleo de C. Rivadavia, que es más próximo al de la correspondiente fracción americana.

Ya Engler de la determinación de los índices de refracción de varias fracciones del petróleo de Cacheuta, dedujo que este petróleo estaba constituído, en su mayor parte, por hidrocarburos de la fórmula general C_nH_{2n}, lo que confirmó con las experiencias que más adelante expondremos.

Creemos poder sacar la misma conclusión de las analogías de los índices de refracción de las fracciones de los petróleos argentinos que hemos examinado, con los índices de las mismas fracciones de los petróleos rusos; pero preferimos no hacerlo hasta haber estudiado otra propiedad importante bajo el punto de vista comparativo que nos hemos propuesto y que se refiere á la solubilidad de los productos de fraccionamiento.

Solubilidad. (Ensayo de Riche y Halphen)

Riche y Halphen (1), han mostrado que para una misma densidad, las fracciones de los diversos petróleos americanos, presentaban solubilidades en una mezcla á volúmenes iguales de cloroformo y alcohol, próximas entre sí, pero muy diferentes de las solubilidades de las fracciones de la misma densidad de los petróleos rusos, que á su vez también eran vecinas entre sí.

Basándose en esta propiedad, dichos autores han fundado un método para reconocer la procedencia de estas dos clases de petróleos.

---

(1) Journal de pharmacie et de chimie, Serie 5, Tomo 30, pág. 281

Para esto se toma la densidad de las fracciones á 15° C. luego se pesa 4g de cada una en un pequeño balón de Erlenmeyer, se agrega en seguida poco á poco en dicho balón, con ayuda de una bureta graduada, una mezcla de volúmenes iguales de cloroformo anhidro y alcohol á 93°, agitando después de cada adición. Se produce así un enturbiamiento que aumenta al principio, pero que disminuye después y desaparece súbitamente, lo que indica el fin de la operación. Sucede, á veces, que los productos pesados conservan en suspensión ligeros copos á pesar de haberse aclarado la mezcla; en este caso se agrega todavía medio cm3 de la solución cloroformo-alcohólica; si á pesar de esto los copos no desaparecen se anota el primer número.

Aplicando este método sobre 28 petróleos americanos y 13 rusos, los autores nombrados, han obtenido cifras con las que han construído una curva media para los petróleos rusos y americanos, llevando un sistema de coordenadas, las densidades sobre el eje de las abcisas y los centímetros cúbicos de solución empleados sobre las ordenadas.

Examinando estas dos curvas (fig. 2) se nota que para las fracciones más livianas de dichos petróleos, las gráficas se hallan próximas entre sí, pero que se separan más y más á medida que aumenta la densidad de los productos, manteniéndose las correspondientes á los petróleos rusos mucho más paralela al eje de las abcisas que la relativa al petróleo americano.

Considerando que esta diferencia de solubilidad es consecuencia de la diferente composición química de dichos petróleos, hemos creído que sería interesante aplicar este método á los petróleos argentinos y ver por los resultados obtenidos, á cual de aquellos petróleos se aproximaban en su comportamiento respecto á dicha propiedad.

Para esto hemos seguido exactamente el método indicado, con el mayor número de fracciones posible, solo que hemos usado un alcohol á 93°.2 lo que no ha alterado el resultado final; pues de una cantidad de experiencias efectuadas con alcohol de diversas graduaciones, se ha deducido que la curva no hace más que transportarse paralelamente sin perder su carácter particular.

Los resultados que hemos obtenido son los siguientes:

Petróleo de Comodoro Rivadavia

Densidad	Cm3 empleados	Densidad	Cm3 empleados
0,694	3,1	0,784	4,1
0,704	3,7	0,794	4,2
0,711	3,8	0,810	4,6
0,717	3,8	0,817	5,0
0,749	3,8	0,848	5,8
0,765	3,9	0,858	6,0
0,770	4,4	0,904	11,3

Petróleo de Tartagal

Densidad	Cm3 empleados
0,860	6,0
0,869	6,5
0,874	7,2
0,880	7,5
0,885	8,1
0,888	9,5

Petróleo de Aguaray

Densidad	Cm 3 empleados
0,878	5,7
0,889	6,7

Petróleo de Neuquén

Densidad	Cm 3 empleados
0,8 8	4,8
0,830	5,5
0,851	7,8

Con estos resultados hemos construído de la manera que hemos indicado, es decir, llevando sobre las ordenadas el número de centímetros cúbicos gastados para disolver 4g. de las fracciones y sobre las abcisas las densidades de estas, las gráficas adjuntas (fig. 2) que hemos colocado junto á las obtenidas por Riche y Halphen con los petróleos rusos y americanos.

La simple inspección de estas gráficas muestra claramente la semejanza del comportamiento de los petróleos argentinos con los de Rusia. En efecto, la curva del petróleo de Comodoro Rivadavia, que es la más completa por haber sido construída con los datos de 14 fracciones cuyas densidades variaban desde 0,694 hasta 0,904 (1), que en las fracciones de menor densidad se acerca á la de los petróleos americanos, cosa que por lo demás también hace la de los petróleos rusos, va destacándose poco á poco de aquella para seguir y entrecruzarse en un buen trecho con la de estos petróleos, hasta que en la proximidad de las fracciones de 0,830 de densidad, comienza á separarse

(1) Loc. cit.
(2) Debemos á la gentileza que agradecemos del Sr. D. Pablo Lavenir, jefe del laboratorio químico del Ministerio de Agricultura, el habernos facilitado estas fracciones que procedían de la destilación industrial.

también de esta, pero en el sentido de disminuir su inclinación hacia el eje de las abcisas; comportándose por lo tanto, también en esta segunda parte, más conformemente á los petróleos rusos que á los americanos.

La curva del petróleo del Neuquen, sigue perfectamente el trazo de la de los petróleos rusos, entrecruzándose y casi superponiéndose á ella.

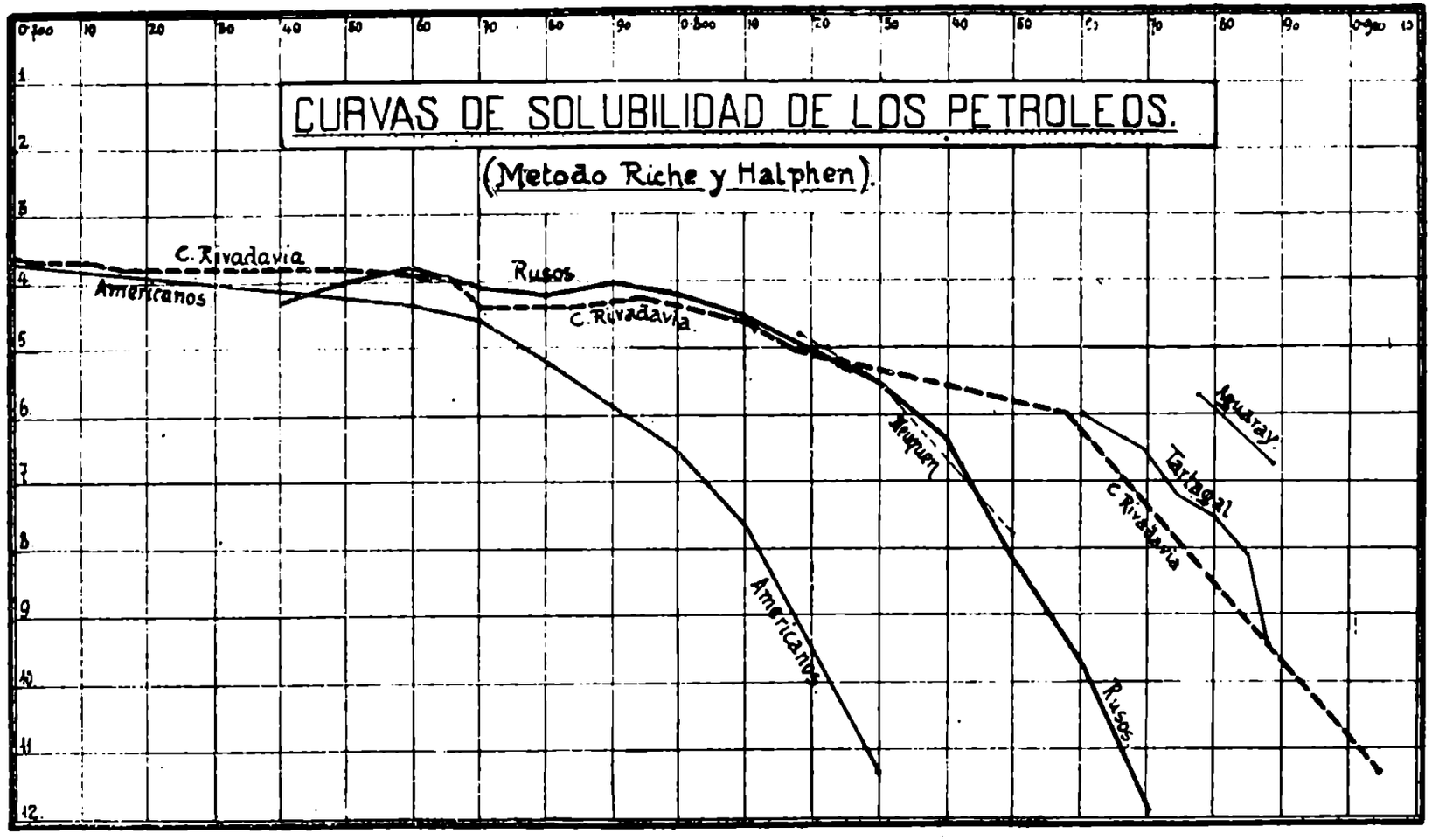
La de Tartagal parece la continuación natural de la gráfica del petróleo de C. Rivadavia y podemos decir que la completa en un trecho en el cual no habíamos podido hacer observaciones por no tener fracciones de esas densidades.

En cuanto á la de Aguaray, que es la que se aparta más de todas, está, sin embargo, más próxima á la curva de los petróleos rusos que á la de los americanos y entre las de los petróleos argentinos se acerca más á la del petróleo de Tartagal.

El examen comparativo de estas diferentes propiedades, que acabamos de hacer, nos muestra una vez más la perfecta analogía de los petróleos argentinos con los rusos. Ahora bien, si se tiene en cuenta que estas propiedades están en estrecha relación con la composición misma de los petróleos, como que son consecuencias, podemos decir que los petróleos argentinos están constituídos en su mayor parte por los mismos componentes químicos que los que constituyen los petróleos rusos, es decir por hidrocarburos de la fórmula general C_nH_{2n} (naftenes).

Solo las propiedades de las fracciones más livianas, que destilan antes de 150°, del petróleo de C. Rivadavia, muestran mayores analogías con las de las mismas fracciones americanas: pero esto en lugar de constituir una diferencia con los petróleos rusos, hace más completa su semejanza; pues veremos que las esencias de estos petróleos están constituídas por los mismos componentes de los petróleos americanos, lo que se puede ver claramente observando las curvas de solubilidad de dichos petróleos.

No hay que excluir tampoco la existencia en estas fracciones livianas, de hidrocarburos nafténicos, sobre todo si se tiene en cuenta que la fracción que destila entre 95°—110° tiene, como hemos visto, una densidad intermedia, lo mismo que la


CURVAS DE SOLUBILIDAD DE LOS PETROLEOS.
(Metodo Riche y Halphen).
C. Rivadavia
Americanos
Rusos
C. Rivadavia
Americanos
Neuquen
C. Rivadavia
Rusos
Tartagal
Aguaray

respectiva fracción del petróleo de Galitzia, que está constituído por una mezcla de estas diferentes series de hidrocarburos.

Volveremos sobre este punto cuando tratemos de la composición química de los petróleos argentinos.

Actividad óptica

Dijimos que en este capítulo nos ocuparíamos de algunas propiedades de los productos del fraccionamiento de los petróleos argentinos, que nos darían algunas ideas sobre la composición química de estos, y de otras que nos permitirían generalizar á dichos productos los importantes estudios efectuados por algunos autores, sobre petróleos de distintas proveniencias, con el objeto de resolver la tan debatida cuestión de la génesis de este producto natural.

De las primeras propiedades ya nos hemos ocupado, ahora nos falta ver las que tienen importancia para la explicación del origen del petróleo.

No es nuestro propósito tratar detenidamente ni siquiera enumerar las numerosas y variadas teorías relativas al origen del petróleo que se han emitido; porque saldríamos del objeto que nos hemos propuesto para este trabajo, solo diremos que estas se pueden clasificar en dos grandes grupos: teorías inorgánicas, según las cuales el petróleo se habría formado de substancias minerales simples, por síntesis (Mendelejeff, Berthelot, Ross, Sabatier y Senderens, etc.); y teorías orgánicas, según las que el petróleo sería un producto de descomposición, debido á diversos factores, de substancias organizadas, animales ó vegetales (Engler, Hoefer). La mayor parte de estas teorías tienen en su apoyo experiencias más ó menos convincentes, pero la existencia del poder rotatorio en los petróleos ha venido, en estos últimos años, á inclinar las opiniones del lado de las teorías orgánicas.

En 1899, el prof. P. Walden, llamó la atención sobre el poder rotatorio de los petróleos, descubierto por Biot en 1835. Dicho autor considerando que la actividad óptica es originada por la existencia de uno ó varios átomos de carbono asimétricos en los compuestos activos y que estos obtenidos por síntesis total

se presentan siempre bajo la forma racémica (inactiva por compensación) y que solo los compuestos activos pueden originar productos que también lo sean, ha llegado á la conclusión de que únicamente los cuerpos activos de origen orgánico han podido originar los petróleos dotados de poder rotatorio. En cuanto á la substancia á la que se debe el poder rotatorio, Marcusson fué el primero en suponer que fuese la colestearina, contenida abundantemente en las grasas de los pescados, á cuya descomposición por acción de la temperatura y la presión, se debería el petróleo. (Engler).

Para Neuberg (1) el substracto del poder rotatorio de los petróleos, serían los productos de la destrucción pirogenada de las mezclas de ácido oleico y oleinas con ácido valeriánico. Este autor cree que dichas mezclas han podido ser producidas fácilmente en la naturaleza por cuanto el ha probado que la putrefacción de los albuminoides da origen, entre otros productos, á ácidos valeriánicos activos, los que juntos con las grasas de los organismos animales darían por pirogenación hidrocarburos análogos á los del petróleo y que tienen poder rotatorio, como el lo ha probado experimentalmente (2).

A Rakusin (3) se debe el descubrimiento por medio de reacciones cromáticas, de la colestearina en diversos petróleos y derivados. Para esto se valió de la reacción de Tschugajeff con el ácido tricloroacético, sensible al 1 en 80.000. Esta reacción consiste en fundir en un pequeño tubo de ensayo, un poco de ácido tricloroacético completamente anhidro y agregar en seguida una pequeña cantidad de la substancia á investigar, la que si contiene colestearina produce hermosas coloraciones que varían desde el rosa claro hasta el rojo frutilla.

Nosotros considerando la importancia que tiene la investigación del poder rotatorio y de la colestearina en los petróleos, nos hemos preocupado de hacer algunas medidas del poder rotatorio en las fracciones de los petróleos argentinos que por su coloración lo permitían y también investigar en ellas la

---

(1) Biochem. Zeitschr., tom. 7. pág. 1990. Año 1907.
(2) » » » » 178-190. Año 1907.
(3) Chemiker Zeitung, N. 85. 1906.

presencia de colestearina por la misma reacción con el ácido tricloroacético usada por Rakusin.

Los resultados que hemos obtenido los hemos agrupado en el siguiente cuadro junto á algunos que da Rakusin. Las medidas de la rotación las hemos efectuado con un polarímetro de Laurent y las hemos expresado lo mismo que dicho autor, en grados sacarimétricos.

PRODUCTO	Densidad	Rotación	Reacción de Tschugajeff
Aceite de máquinas (Bakú).	0.9077	+ 3.6	Rojo intenso
» » americano	0.9021	0.4	—
Aceite lubrif. liviano (Bakú)	0.8955	2.3	Rojo sangre
Idem americano	0.8553	0.4	—
Kerosene (Baku)	0.8252	+ 1.3	Rosa amarillento
Ligroina (Grosny)	0.7467	+ 0.2	Rastros de coloración
Bencina (Grosny)	0.7096	+ 0.2	Ninguna coloración
PETROLEO DE C. RIVADAVIA			
Fracción N.° 14 (diluida al tercio en C_6H_6)	0.8040	+ 2,8	Rojo frutilla
Fracción N.° 18	0.8785	+ 1.4	» »
» » 12	0.8410	—	» »
» » 11	0.8170	—	Rosado
» » 10	0.8100	—	Rojo sangre
» » 9	0.7946		» Amarillo al principio. » después anaranjado
» » 8	0.7848		Id. id.
» » 7	0.7700	—	Id. id.
» » 6	0.7655	—	Apenas rojizo
Las fracciones 5, 4, 3, 2 y 1.	—	+ 0.0	Ninguna coloración
PETRÓLEO DE NEUQUÉN			
Fracciones 4 á 9 (juntas)	0.8335	+ 1.8	Coloración indefinible
PETRÓLEO DE TARTAGAL			
Fracción 1.ª (159°-283°)	0.9765	0.5	Id. id.

Las demás fracciones eran muy obscuras para poder ser observadas.

Vemos que los petróleos argentinos que hemos examinado, manifiestan todos el poder rotatorio. No sucede lo mismo con la presencia de la colestearina que solo hemos podido comprobar por medio de la reacción de Tschugajeff, en las fracciones del petróleo de C. Rivadavia de 0.7655 arriba. En los petróleos de Salta y Neuquen no hemos podido obtener ningunas de las coloraciones rojas características de la colestearina. No creemos que por esto se deba deducir la ausencia de esta substancia en estos petroleos, sino más bien que ella se ha descompuesto por la destilación.

La razón que tenemos para opinar de esta manera es que

las fracciones de petróleo de C. Rivadavia provenían de una destilación industrial conducida moderadamente y ayudada para los productos más pesados por medio del empleo del vacío. Se explica así que la colestearina haya podido sufrir un mínimo de descomposición y ser revelada por el analisis químico. En cuanto á las fracciones de los petróleos de Salta y Neuquen que hemos examinado, procedían de la destilación á fuego directo de tres litros de petróleo.

Los valores del poder rotatorio de las diferentes fracciones que hemos examinado, son comparables á los obtenidos por Rakusin y generalmente de signo positivo. Solo la fracción del petróleo de Tartagal que destila entre 159°-283° (primera fracción de la destilación técnica), ha manifestado una pequeña rotación á la izquierda (–0°,5 sac.).

Hubiera sido interesante medir la actividad de las demás fracciones, pero no hemos podido hacerlo: 1° por ser éstas demasiado obscuras; no conviniendo en estos casos la dilución en un disolvente inactivo, como ya lo habíamos hecho con la fracción lubrificante del petróleo de C. Rivadavia, porque esto debilitaría mucho el poder rotatorio, y 2° porque para hacer un estudio sistemático y comparativo de esta propiedad se requieren aparatos de destilación que permitan operar á presiones reducidas (10 á 20 mm. de Hg.) para evitar la racemización de los productos activos bajo la influencia del calor.

Empleando dichos medios, Engler ha conseguido obtener fracciones cuyo poder rotatorio (+22°,0 sac.) eran de mucho superior á las obtenidas por destilación á la presión ordinaria, por Rakusin, Zaloziecki y otros, que raramente pasaban de 4°,0. Además por una serie de interesantísimas experiencias, sobre las que no podemos detenernos, ha mostrado de una manera irrefutable que la colestearina es el subtracto principal del poder rotatorio de los petróleos. (1) En cuanto á la procedencia de esta colestearina, evidentemente orgánico, este autor cree que es difícil decidir por ahora si es de orígen animal ó vegetal, pues, dice, hay que considerar que en la naturaleza no tenemos, en general, ninguna fauna sin flora, ni flora sin fauna.

(1) Zeitschrift fur angewandte Chemie. N. 30. 1908.

CAPITULO V

Composición quimica de los petróleos

Composición elemental

Los petróleos brutos están constituídos en su mayor parte por carbono é hidrógeno y accesoriamente contienen pequeñas cantidades de oxígeno, azufre y nitrógeno. La proporción de los principales constituyentes varía según Engler y Ubbelohde (1) entre 79.5 y 88.7 por ciento de *carbono* y 9.6 á 14.8 por ciento de *hidrógeno*. El resto que es muy pequeño está constituído sobre todo por oxígeno, azufre y nitrógeno.

El *oxígeno* puede ser considerado como de diferente origen: una primera fracción, que parece preexistir, se encuentra en el petróleo principalmente al estado de combinaciones fenólicas y ácidas; mientras que la otra parece provenir de oxidaciones efectuadas por contacto del aire. Se observa, en efecto, que esta parte aumenta con el tiempo y que ciertos aceites asfaltizados son ricos en oxígeno. Boussingault ha encontrado en un aceite asfáltico de Egipto, 6.22 por ciento de oxígeno; Markovnikoff (2) ha encontrado 5.25 por ciento de oxígeno en la fracción de un petróleo ruso que destilaba entre 220°-230°.

El *azufre* se encuentra en proporciones que varían desde simples rastros hasta 2.0 por ciento (3). Libres completamente de azufre se han encontrado muy pocos petróleos, entre los que

---

(1) Loc. cit.
(2) Annales de chimie et de physique, serie 6, tomo 2°, 1884.
(3) Engler y Ubbelohde. Loc. cit.

se deben contar los de Tegernsee y los aceites de los yacimientos del N. O. del Canadá.

La presencia de este cuerpo en los petróleos les confiere un mal olor y color difíciles de eliminar, lo que hace que los aceites minerales que lo contengan en ciertas cantidades, desmerezcan en mucho su valor. Por esta razón nos hemos ocupado de la determinación de este cuerpo en los petróleos argentinos que hemos tenido á nuestra disposición. Esta operación la hemos efectuado sobre los productos de la combustión de los petróleos en la bomba calorimétrica; para lo cual lavábamos perfectamente el interior de ella, después de haber producido la combustión de una cantidad determinada de petróleo para determinar su poder calorífico, con agua destilada. Sobre las aguas de lavage precipitábamos con cloruro de bario, el ácido sulfúrico formado, después de haber acidulado con ácido clorhídrico. Este método sencillo permite una completa oxidación del azufre contenido en el petróleo y tiene sobre el antiguo método de Sauer la ventaja de su facilidad y rapidez. En el siguiente cuadro damos las cantidades de azufre contenidas en algunos petróleos importantes y las determinadas por nosotros en algunos petróleos argentinos, de la manera que acabamos de indicar.

Petróleo	de Rusia	Azufre	%	0.064
id	de Ohio	»	»	0.500 á 0.700
id	de Alsacia	»	»	0.1[illegible]8 á 0.134
id	de Yacuiva	»	»	0.070
id	de Aguaray	»	»	0.158
id	de Neuquén (S. Lotena) (1)	»		0.0[illegible]
id	de Neuquén	»	»	0.8192

Vemos por los datos anteriores, que los petróleos argentinos tienen cantidades pequeñas de azufre que los colocan respecto á ese dato entre los buenos petróleos; solo el petróleo del Neuquen analizado por nosotros, muestra un porcentaje bastante elevado de azufre, lo que era de prever por el olor característico que tenía el petróleo bruto que se notaba sobre todo en la destilación y que se concentraba en las fracciones correspon-

(1) E. Herrero Ducloux. Loc. cit.

FCEFNyA

dientes á los aceites intermediarios donde está demostrado que se acumula el azufre.

La presencia del *nitrógeno* también ha sido constatada en los petróleos; en los que se encuentra al estado de bases pirídicas y de otros cuerpos que veremos más adelante. Sin embargo este elemento no existe más que en pequeñas cantidades en los petróleos naturales, mientras que los hidrocarburos producidos artificialmente por la descomposición de las substancias animales lo contienen en gran cantidad.

Se ha pretedido ver en este hecho una razón contra las teorías que admiten un origen animal para el petróleo, pero las experiencias de Beilby (1) han levantado esta objeción, demostrando que cuando se destila un petróleo, el nitrógeno contenido en él, se acumula en los resíduos. Se puede concebir entonces que por destilación natural en el interior de la tierra, se hayan producido petróleos pobres en nitrógeno, suprimiéndose por esta consideración todo desacuerdo con la teoría del origen del petróleo á expensas de las substancias animales.

No hemos dosado este elemento en los petróleos porque el oxígeno que empleábamos para la combustión en la bomba, contenía de por sí pequeñas cantidades de nitrógeno, debido á que había sido preparado del aire atmosférico y como el método de combustión es el único que permite una determinación exacta, hemos preferido no hacerla por otro. Además no se trataba de un dato de mayor importancia para nuestro propósito.

Naturaleza quimica de los principios inmediatos del petróleo

Hidrocarburos

Los primeros trabajos relativos al estudio de las especies químicas contenidas en los petróleos, se deben á Pelouze y Cahours (2). Después se han efectuado importantes trabajos con el mismo objeto, poniendo todos ellos en evidencia que las porciones más volátiles de los petróleos, están constituídas por hidrocarburos saturados, pertenecientes á la serie alifática, es decir

(1) Moniteur Scientifique du Dr. Quesneville. 1893. Pág. 115.
(2) Comptes Rendus de l'Academie de Sciencies. Tomos 54, 56 y 57.

que responden á la fórmula general C_nH_{2+2}. Entre estos se encuentran no solamente la serie de hidrocarburos normales, sino también un gran número de sus isómeros á cadenas ramificadas.

Junto á estos carburos saturados se han encontrado una muy pequeña cantidad de hidrocarburos etilénicos C_nH_{2n} absorvibles por el bromo.

Si en los petróleos no se encuentran más que pequeñas cantidades de hidrocarburos etilénicos, existen algunos que contienen proporciones notables de otros que corresponden á la misma fórmula general que aquéllos, C_nH_{2n}, pero que se diferencian por su escasa actividad química. Estos compuestos han sido considerados por ciertos autores como hexahidruros de los carburos aromáticos mientras que otros los han agrupado, con el nombre de naftenes, en una nueva serie de hidrocarburos.

Se encuentran también en los petróleos hidrocarburos aromáticos tales como el benceno, toluene, paraxilene, etc., naftalina y otros más pobres en hidrógeno que Kramer considera como provenientes de la condensación de los naftenes. En cuanto á los carburos aromáticos más complejos que se encuentran en el coke de petróleo (1), sería temerario creer que preexisten en los petróleos, siendo más verosímil admitir que se han formado durante la destilación, bajo la influencia del calor. Por fin Kramer ha encontrado terpenes y politerpenes en las fracciones superiores del petróleo.

Por lo que acabamos de decir, el petróleo puede considerarse como una mezcla de hidrocarburos saturados, naftenes, carburos etilénicos, carburos aromáticos y de sus productos de condensación menos ricos en hidrógeno.

Pasaremos rápidamente en revista cada una de estas series de hidrocarburos.

Hidrocarburos saturados

El estudio de los petróleos americanos ha demostrado la existencia en ellos de toda una serie de hidrocarburos saturados, el metano y sus homólogos.

---

(1) Prunier. Bull. de la Soc. Chim. de París. Tomo II, pág. 158.

Pelouze y Cahours (1), reconocieron en dichos petróleos los hidrocarburos normales de esta serie desde el butano hasta el hexadecano, cuerpos gaseosos y líquidos á la temperatura ordinaria. Junto á estos carburos normales fueron descubiertos después, un cierto número de isómetros á cadenas ramificadas como el dimetilpropano, dimetilpentano y otros.

Los petróleos contienen no solamente hidrocarburos gaseosos y líquidos sino también hidrocarburos sólidos cuya mezcla constituye el producto denominado parafina. Como estos hidrocarburos se encuentran mezclados en distintas proporciones resulta que no presentando todas las parafinas la misma composición, tienen, casi siempre, diferentes puntos de fusión.

Krafft ha separado de una parafina comercial cuatro hidrocarburos correspondientes á las fórmulas $C_{22}H_{46}$, $C_{24}H_{50}$, $C_{26}H_{54}$, $C_{28}H_{58}$. Este autor ha preparado, además sintéticamente las parafinas sometiendo los ácidos de la serie grasa á la acción del ácido yodhídrico y del fósforo rojo. Los compuestos así obtenidos que eran en número de 19, tenían todos los caracteres de los extraídos del petróleo y eran líquidos debajo de 0° los primeros, y sólidos los demás, con puntos de fusión comprendidos entre 4°.5 y 74°.7.

Estas síntesis confirmaron la opinión que se tenía, que las parafinas son los términos superiores de la serie del metano.

Se ha discutido mucho sobre si las parafinas preexisten en los petróleos brutos, ó si han sido originadas por la acción del calor durante la destilación.

Engler y Bohm han demostrado que dichas substancias realmente preexisten en los petróleos, pero que no son iguales á las que generalmente se conocen en el comercio; estando constituídas por modificaciones amorfas que no toman la extructura cristalina sino por la destilación.

Mabery ha separado por destilación y precipitación fraccionadas, los carburos de peso molecular elevado contenidos en el petróelo de Pensylvania. Estos hidrocarburos, cuyos números

(1) Loc. cit.

de átomos de carbono variaban de 15 á 35, pertenecen á la serie del metano.

Todos estos compuestos están caracterizados por una gran resistencia química, que se observa tanto en los términos más simples como en los más complejos. Tratados por el bromo no producen más que derivados de substitución. El calor los descompone, como hemos visto, engendrando carburos etilénicos.

Naftenes

Estudiando los petróleos rusos Beilstein y Kurbatoff (1) por una parte y Schutzenberger y Jonine (2), por otra, han mostrado que dichos petróleos contenían proporciones notables de hidrocarburos que tenían la misma composición que las olefinas, C_nH_{2n}, pero que gozaban de propiedades particulares que los diferenciaban netamente de estos compuestos; entre las que estaban, en primer lugar su gran indiferencia respecto á los ácidos y la facultad de dar derivados halogenados de substitución y no de adición como sucede con las olefinas. Los autores mencionados consideraron á estos hidrocarburos como derivados hexahidrogenados del benceno y sus homólogos, proponiéndoles, los dos primeros, la denominación de *parafenes*, tratando de expresar con este nombre, tanto su semejanza (poca afinidad), como una desemejanza (composición) con las parafinas.

Markovnikoff y Oglobine (3), que han hecho un estudio amplio sobre el asunto, no han creído que estos hidrocarburos fueran iguales á los derivados hexahidrogenados del benceno y sus homólogos, sino que los consideraron como pertenecientes á una clase especial y les dieron el nombre de naftenes, indicando con el su procedencia de la nafta. Konovaloff ha mostrado posteriormente, que estos hidrocarburos no son tan indiferentes á los agentes químicos como se había creído en un principio, comprobando:

1. Que los naftenes son atacados por el ácido sulfúrico fu-

(1) Ber. deutsch. chem. Ges. 1880. Pág. 1818-2628.

(2) Comptes rendus á la Academie des Sciences. Tom. 91, pág. 823.

(3) Recherches sur le pétrole du Caucase. Annales de chimie et de physique. Tomo 1, pág. 372-484.

mante con producción de derivados ácidos sufonados, resinas, agua y cuerpos volátiles,

2. Que el bromo y el cloro los atacan en frío, bajo la influencia de la luz, dando derivados de substitución.

3. Que dan productos cristalizados cuando se les somete á la reacción de Gustavson.

4. Que dan con el ácido nítrico productos nitrados aromáticos, cristalizables, en los cuales el grupo ácido ha ocupado el lugar de un metilo que es así eliminado.

Actualmente se consideran á los naftenes como hidrocarburos cíclicos polimetilénicos, siendo por su extructura intermediarios entre los de la serie alifática y la serie aromática.

Se han reconocido en esta serie, compuestos cuyo número de átomos de carbono se eleva á 15 y aun más. Se les denominan haciendo preceder á la palabra naftene, un prefijo que indique el número de átomos de carbono contenido, así se dice para los carburos de 6, 7, etc., átomos de carbón, hexanaftene, heptanaftene, etc.

Hidrocarburos etilénicos

Los hidrocarburos de la serie etilénica forman uno de los componentes principales del petróleo de Birmah; se encuentran también en cantidades notables en el de California y en menor cantidad hasta 3 o|o, en el de Pensilvania y en los de otros yacimientos.

Los carburos de esta serie pueden originarse, como hemos dicho al tratar del cracking, en la destilación de las fracciones pesadas de los petróleos, lo que puede dar lugar á admitir la preexistencia de estos compuestos en el petróleo bruto, cuando en realidad han sido originados por la acción del calor.

Los hidrocarburos etilénicos gozan de la propiedad de fijar el bromo para dar derivados de adición. Se combinan con el ácido sulfúrico concentrado dando origen á ácidos sulfoconjugados y están caracterizados por un olor nauseabundo, que trasmiten á los destilados de petróleo en los que se encuentran.

Hidrocarburos aromáticos

La benzina, el tolueno, el xileno, etc. han sido reconocidos en los petróleos por Muller y de la Rue. Engler ha señalado la presencia de mesitileno y de seudocumeno. Más tarde Engler y Beck han caracterizado los des cumoles en los petróleos de diferentes proveniencias.

En los petróleos de Bakú, Markevnikoff y Oglobine (1) han encontrado durol, isodurol y otros isomeros del cumol, dietiltolueno, isoamilbenceene é hidrocarburos de la fórmula $C_{11}H_{16}$.

Zaloziecki y Hausmann (2) han encontrado en algunos petróleos de Galitzia hasta 21 por ciento de hidrocarburos aromáticos en las fracciones que destilaban hasta 150° y que han conseguido separar por medio de los derivados nitrados.

Jones y Wooton (3) han encontrado en el petróleo de Borneo, además de una gran cantidad de bencina y sus homólogos, 6 á 7 por cieto de carburos de la serie del naftalene. Estos autores piensan que se puede extraer de estos petróleos, derivados nitrados y amidados de los hidrocarburos aromáticos, muy puros y en gran cantidad.

También se cree respecto á los hidrocarburos aromáticos, que una parte de ellos, por lo menos, deba su origen á descomposiciones complicadas que sufren los demás hidrocarburos durante la destilación.

Hemos dicho que se han encontrado también en los petróleos, terpenes, politerpenes, hidrocarburos acetilénicos, y carburos condensados, pero no nos detendremos sobre estos cuerpo que para nosotros no tienen mayor importancia.

Compuestos oxígenados

Se encuentran en los petróleos compuestos ternarios de carbono, hidrógeno y oxígeno que existen tanto al estado de fenoles como al estado de ácidos grasos ordinarios y otras veces al estado de ácidos nafténicos.

(1) Loc. cit.
(2) Zeit. f. Angew. chem. Tom. 20, pág. 1751, 1767, 1907
(3) Chem. Soc. Tom. 91, pág. 1146, 1150- 1907

Pequeñas cantidades de fenoles fueron encontradas por Pebal y Freund en los petróleos de Galitzia (1), y por Markovnikoff y Oglobine (2) en los del Cáucaso. En el petróleo bruto se encuentran ácidos grasos que se forman por oxidación, puesto que, según lo han demostrado Engler y Bock (3), haciendo pasar una corriente de aire en el petróleo hirviendo, previamente neutralizado, se obtiene ácido butírico. También se ha encontrado en el petróleo, ácido succinico lo que demuestra la posibilidad de la presencia de otros ácidos grasos.

Los ácidos nafténicos se encuentran en todos los destilados de petróleo. Los más livianos contienen ácidos nafténicos con núcleo carbónico menor. El carácter ácido de las fracciones más livianas es más manifiesto que el de las más pesadas, por lo que atacan más fácilmente los depósitos y tubos de hierro.

Según Markovnikoff estos ácidos nafténicos son diferentes de los ácidos hexahidrobenzóico y homólogos, como algunos autores suponen. Según Zaloziecki serían lactonas-alcoholes.

En los petróleos se encuentran substancias resinosas que son productos de oxidación de estos por el aire. Es poco conocida la naturaleza de estas substancias resinosas y asfálticas.

Compuestos sulfurados

El azufre contenido en los petróleos se encuentra al estado de combinacione diversas. Es así que en los petróleos de Ohío, Mabery y Smith han encontrado sulfuros de metilo, etilo, propilo y butilo. En los petróleos del Canadá, el azufre se encuentra en una forma á la que Mabery propuso denominar *tiofanes*. Estos cuerpos serían á los compuestos del género tiofénico, lo que los carburos hexametilénicos son al benceno y sus homólogos, es decir, que serían hidrotiofenes. Sus fórmulas corresponden en efecto á $C_nH_{2n}S$.

Charitchkoff llegó sensiblemente á las mismas conclusiones en lo que se refiere á los compuestos sulfurados del petróleo; en-

(1) Liebigs annaien. Tom. 115, pág. 21.
(2) Loc. cit.
(3) Disertation inaugurale. Fribourg. 1880.

contrando en la nafta de Grosny, sulfuros de radicales alcohólicos saturados y sulfuros de la serie nafténica (tiofanes).

Compuestos nitrogenados

En lo que concierne á la presencia del nitrógeno en los petróleos, Mabery ha aislado, por lavages de los productos destilados, con ácido sulfúrico diluído, bases nitrogenadas que parecen corresponder á las hidroquinoleinas.

Klopine ha encontrado en los petróleos rusos 0,005 por ciento de bases nitrogenadas pertenecientes á la fórmula $C_nH_{2n-15}N$ cuyo peso molecular variaban de 104 á 308. Estas bases son muy tóxicas y ocasionan la muerte de los peces en los canales donde se vierten las aguas residuales de las refinerías de petróleo.

Zaloziecki ha aislado de los alquitranes ácidos provenientes de los petróleos de Galitzia, bases pirídicas.

Aschan, saturando por cal los alquitranes ácidos de los petróleos de Borislaw, y sometiendo el producto á la destilación por una corriente de vapor de agua, ha obtenido productos básicos que parecen pertenecer á las series bi, tetra y hexaquinoléicas.

Composición química de los petróleos argentinos

En los capítulos precedentes hemos visto continuamente la semejanza que en todas sus propiedades tienen los petróleos argentinos con los rusos, pero es especialmente por el estudio de algunas propiedades de los productos de fraccionamiento, que dicha semejanza se muestra más evidente y que nos lleva á la conclusión de los petróleos argentinos están constituídos, análogamente á los petróleos rusos, en su mayor parte, por naftenes y que además contienen pequeñas cantidades de hidrocarburos saturados en las primeras fracciones y de hidrocarburos aromáticos en las fracciones más pesadas.

Hubiéramos terminado aquí nuestro trabajo, pero la lectura

de una memoria titulada "Petróleo y Sal" (1) cuyo autor es el doctor Luis Harperath, profesor de la Universidad de Córdoba, nos obliga á detenernos sobre algunas de sus afirmaciones relativas á la composición química de los petróleos argentinos.

Dice el autor nombrado en los comienzos de ese trabajo (página 115). "Sobre la *cantidad* del petróleo ó simplemente sobre la posibilidad de una explotación comercial, faltan aún, en todas partes, datos definitivos; solo la *calidad* está químicamente determinada por la analogía completa en todas sus propiedades con el petróleo de Pensylvania (E. U.)" Más adelante, después de una crítica de los análisis del petróleo de la Laguna de la Brea, efectuados por Zuber y de las conclusiones que dicho autor saca de ellos, es decir su analogía química con los petróleos de Rusia, Harperath dice: "Por el estudio de este análisis é informe me inclino á creer, que Zuber ha estado bajo la impresión, de que el petróleo de Jujuy debía ser distinto del de Cacheuta, y como Engler había llamado la atención sobre el hecho, que el kerosene, obtenido del petróleo crudo de Cacheuta, p. sp. 0,809, se parecía mucho al de Pensylvania, pero que era considerablemente más liviano, que el del Cáucaso (Bakú), y como tenían "los aceites pesados una cantidad tal de parafina, como no he podido observar en ningún petróleo hasta ahora", mientras que los de Bakú están hasta libres de parafina entonces Zuber, involuntariamente, encontraba la causa de cualquier fenómeno en una diferencia fundamental de las dos material primas" y más adelante todavía, después de criticar á Zuber por no haber seguido el método de destilación de Engler y de describir dicho método, continúa diciendo: "Era pues fácil, trabajar como Engler y recoger los destilados á las mismas temperaturas y así Zuber se hubiese persuadido en el acto, que los dos petróleos son idénticos y además con un gran exceso de parafina y de la fórmula: C_nH_{2n+2} igual al de Pensylvania, como mis múltiples análisis lo demuestran claramente."

Nosotros nos hemos ocupado extensamente de los análisis de

(1) Bol. de la Acad. de Ciencias de Córdoba. Tom 18, entrega 2, diciembre de 1905.

Zuber del petróleo de la Laguna de la Brea, á los que se refiere Harperath, y hemos mostrado que de ellos no se podían sacar las conclusiones, como su autor lo pretendía, respecto á la composición química de ese petróleo. Además, y en esto estamos de acuerdo con el doctor Harperath, las destilaciones efectuadas por aquel autor, no reunían las condiciones necesarias para que sus resultados pudieran ser comparados entre sí, y mucho menos, con los obtenidos por Engler, del análisis del petróleo de Cacheuta; pero esto no justifica las afirmaciones completamente opuestas que el doctor Harperath hace respecto á la composición química de los petróleos argentinos; que él da como compuestos, análogamente á los de Pensylvania, por hidrocarburos de la fórmula general C_nH_{2n+2}, basándose, por una parte, en los resultados de Engler que se refieren solamente á la densidad del kerosene y al alto contenido en parafina del petróleo de Cacheuta, y por otra, en análisis propios á los que se refiere cuando dice: "como mis múltiples análisis lo demuestran claramente.".

Por lo que se relaciona á los resultados del trabajo de Engler sobre el petróleo de Cacheuta, veremos bien que Harperath no los conocía más que incompletamente, porque de otra manera no se explicaría que los tomara en apoyo de su opinión respecto á la naturaleza química de los petróleos argentinos, cuando aquel autor, por investigaciones especiales al respecto, llega á conclusiones completamente opuestas á las de Harperath, como lo mostraremos en seguida.

Engler, en el trabajo, que hemos citado tantas veces (1), después de dar los resultados de las medidas del índice de refracción de las fracciones del petróleo de Cacheuta, dice lo siguiente: "Ya con estos resultados puede deducirse que el petróleo de Mendoza se constituye en su mayor parte por hidrocarburos de la serie C_nH_{2n}, lo que se confirma con las experiencias que siguen". Más adelante, en la parte titualda *Naturaleza químic de los hidrocarburos del petróleo de Mendoza*, expone una serie

(1) Engler und Otten. Ueber ein Erdol aus Argentinien. Dingler's polytechn Journal. 1888. Bd. 267 S. 375 ff.

de experiencias que describiremos rápidamente. Primero determina en la fracción del petróleo que destila hasta 310°, por agitación con ácido sulfúrico (1|2 inglés y 1|2 fumante), la cantidad de hidrocarburos no saturados y encuentra que un 20 por ciento, correspondiente á olefinas, hidrocarburos aromáticos y otros no saturados, es absorvido por el ácido y el 80 por ciento restante, correspondiente á los hidrocarburos grasos saturados y naftenes, no es atacado. Sobre la fracción del petróleo que hierve entre 200°-240°, purificada previamente con ácido sulfúrico, soda cáustica y agua y redestilada sobre cloruro de calcio, efectuó dos análisis elementales obteniendo los resultados siguientes: 1° C °/₀ 86.39; H °/₀ 13.71. 2° °/₀ 86.28; H. °/₀ 13,88.

Las conclusiones que Engler sacó de estos análisis están expresadas en el párrafo siguiente, que copiamos al pié de la letra de su trabajo: "Siendo que un hidrocarburo de la serie C_nH_{2n}, p. ej. el tridecileno $C_{13}H_{26}$ con un punto de ebullición de 232°, contiene 85.71 °/₀ de carbono y 14.29 °/₀ de hidrógeno, debe deducirse por los datos de estos análisis elementales, apoyados por los índices de refracción, como comprobada la presencia predominante de hidrocarburos de la serie C_nH_{2n}. No debe excluirse tampoco la presencia de hidrocarburos más pobres en hidrógeno de las series C_nH_{2n-2} por eje., que se han encontrado en el petróleo de Bakú (Markovnikoff)".

Creemos innecesario insistir mayormente sobre este asunto, después de lo que se ha visto. En cuanto á los análisis personales que Harperath cita también en apoyo de su opinión, es de sentir que no indique donde los ha publicado; pues todos los esfuerzos que hemos hecho para encontrarlos en la escasa bibliografía argentina que existe al respecto, no nos han dado resultados.

Para terminar diremos que también constató Engler por su método, la presencia de hidrocarburos aromáticos, en el petróleo de Mendoza. Para esto trató 20 centímetros cúbicos de la fracción 156°-186° de petróleo bruto, con una mezcla de 66 centímetros cúbicos de ácido sulfúrico concentrado y 33 de ácido nítrico, d. 1. 45. El producto nitroso obtenido se purificó y después de repetidas cristalizaciones en alcohol absoluto se obtuvo un cuerpo á punto de fusión constante, 232°, lo que de-

mostró la presencia del trinitromesitileno. Es de advertir que no ha sido posible aislar de este petróleo, el doble derivado de trinitromesitileno y trinitroseudocumol á punto de fusión constante de 167ª, como Engler lo ha obtenido de un gran número de aceites minerales naturales.

CONCLUSIONES

Dividiremos las conclusiones que se pueden sacar de estas investigaciones, en científicas y económicas.

Las primeras son las siguientes:

1º Los petróleos de Jujuy, Salta, Mendoza y Neuquen (zona andina) y los del Chubut (zona oceánica), son semejantes entre sí en un gran número de propiedades físicas y químicas, lo que permite suponer que dichas zonas sean continuas.

2º Los petróleos de Yacuiva (Bolivia), tienen grandes semejanzas en sus propiedades con los de Aguaray y Tartagal (provincia de Salta). Esto, unido á la proximidad de estos yacimientos, hace muy verosimil la hipótesis de que pertenezcan á la misma formación petrolífera.

3º Los petróleos de Tartagal, Aguaray (Salta) y Yacuiva, son menos alterados que los de Jujuy, Mendoza, Neuquen y Chubut, como lo demuestran ciertas propiedades físicas y el menor contenido en substancias asfálticas. Estas propiedades los hacen aptos para un mayor número de aplicaciones industriales; como ser la de suministrar más fácilmente y en mayor cantidad aceites lubrificantes.

4º Las propiedades de los petróleos argentinos y de Yacuiva, lo mismo que su composición en productos industriales, los hacen muy semejantes á los petróleos rusos.

5º Todos los petróleos argentinos, contienen colestearina que hemos comprobado por la existencia en todos ellos de la actividad óptica de que es origen y por la reacción de Tchugajeff en el petróleo de Comodoro Rivadavia.

Estos datos son importantes porque contribuyen á apoyar las teorías orgánicas sobre el origen del petróleo.

6° Los petróleos argentinos están compuestos químicamente, análogamente á los petróleos rusos, en su mayor parte, por naftenes y contienen además pequeñas cantidades de hidrocarburos grasos y aromáticos; como lo demuestran las experiencias de Engler sobre el petróleo de Cacheuta y las nuestras sobre los de Yacuiva, Aguaray, Tartagal, Neuquen y Comodoro Rivadavia.

Las conclusiones económicas que se desprenden de este trabajo, son relativamente escasas y obligan á esperar los resultados de las exploraciones que se están efectuando en las diversas regiones de que hemos hablado, para conocer á ciencia cierta, la importancia industrial de los yacimientos, por lo que respecta á la cantidad de petróleo que pueden suministrar. Por lo que se refiere á la calidad, los petróleos de Salta (Tartagal y Aguaray) y los de Yacuiva, muestran ser los más convenientes, por el momento, á lo menos, para una explotación.

ERNESTO LONGOBARDI.

DIVISION DEL TRABAJO

PRIMERA PARTE

Distribución Geografica y Geológica de los yacimientos petrolíferos

CAPITULO I - *Generalidades — Yacimientos petrolíferos extranjeros.*

CAPITULO II — *Yacimientos petrolíferos de la República Argentina.*

SEGUNDA PARTE

Propiedades y composición de los petróleos argentinos

CAPITULO I — *Propiedades físicas de los petróleos brutos*

CAPITULO II — *Fraccionamiento de los petróleos.*

CAPITULO III — *Ensayos industriales*

CAPITULO IV — *Propiedades de los productos de fraccionamiento.*

CAPITULO V - *Composición química de los petróleos. Conclusiones.*

En la ciudad de Buenos Aires en el primer día del mes de Julio del año 1909; la comisión examinadora respectiva, procedió á examinar la tesis presentada por el ex-alumno D. Ernesto Longobardi para optar al grado de Doctor en Química y resolvió aceptarla.

E. L. Holmberg, Juan J. J. Kyle, E. Herrero Ducloux, E. Aguirre, E. J. Poussart, Angel Gallardo, Manuel B. Bahía, Cristóbal M. Hicken.

Buenos Aires, Julio 1º de 1909.

Puede imprimirse y archívese

OTTO KRAUSE,
Decano.

Pedro J. Coni,
Secretario.