

Tesis de Posgrado

Estudio del alquitrán de madera de Eucaliptus (Globulus)

Yantorno, Juan Horacio

1935

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas 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:

Yantorno, Juan Horacio. (1935). Estudio del alquitrán de madera de Eucaliptus (Globulus). Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0197_Yantorno.pdf

Cita tipo Chicago:

Yantorno, Juan Horacio. "Estudio del alquitrán de madera de Eucaliptus (Globulus)". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1935. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0197_Yantorno.pdf

ESTUDIO DEL ALQUITRAN DE MADERA DE

EUCALIPTUS

(glóbulus)

TESIS .

DE

JUAN HORACIO YANTORNO .



Tesis 197

Padrino de tesis

DOCTOR ENRIQUE V. ZAPPI.

CONSIDERACIONES GENERALES

SOBRE LA MADERA Y SU DESTILACION.

No vamos a extendernos aquí en una descripción de la constitución ~~histológica~~ ^{histológica} de la madera, lo que puede encontrarse en cualquier tratado de botánica, sino que nos limitaremos a describir su composición química y al estudio del fenómeno de la destilación desde el punto de vista teórico, demarcando así las normas prácticas, para obtener de preferencia uno u otro de los productos que nos dá la destilación de la madera.

Entrando en materia vamos a considerar la composición química de la madera.

COMPOSICION QUIMICA DE LA MADERA.

La composición centesimal de la madera es poco variable, como resulta de los trabajos de Chevandier (1). De acuerdo con ellos podemos aceptar para la madera la composición media siguiente:

C.....	50 %
H.....	6 %
O.....	42 %
N.....	1 %



Los constituyentes de la madera son numerosos, pero predominan en ella la celulosa, que constituye generalmente el 50% de la madera, y la lignina, que está formando el 20-30 %; los azúcares, los glucósidos, aluminoides, resinas y grasas, son constituyentes menos abundantes; por último tenemos los componentes minerales que encontramos en las cenizas.

LA CELULOSA .

Las paredes de las células vegetales jóvenes están constituidas casi exclusivamente de celulosa. La verdadera magnitud molecular de la celulosa no se ha determinado todavía, pero debe ser muy grande; en su (1) Chevandier, Ann. de Ch. et Phys., 3 serie, t.10, p.156.

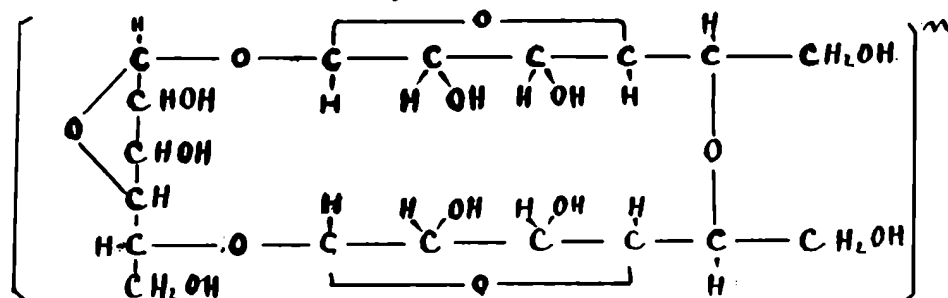
C₆ H₁₀O₅ ; pero mientras el almidón es un complejo que en los organismos vegetales pueden sufrir transformaciones, (en dextrina, maltosa, etc.) la celulosa representa en cambio un complejo estable y definitivo de condensación del grupo C₆ H₁₀ O₅

En realidad parece no existir una sola celulosa, sino varias, de propiedades distintas según su origen.

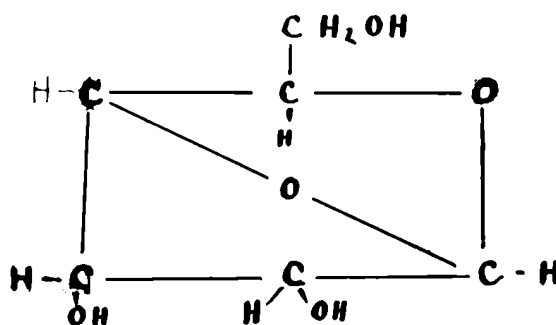
Cross y Bevan dividen las celulosas en cuatro grupos: 1) celulosas que se hidrolizan muy difícilmente y no contienen grupos CO. activos (aldehidos o cetonas); el tipo característico de este grupo es la celulosa del algodón. 2) Celulosas que contienen grupos activos CO y a veces OCH₃ y por hidrólisis con ácido clorhídrico dan furfural; tales son las celulosas de la madera y de la paja. 3) celulosas (o hemicelulosas) que se fácilmente se hidrolizan. 4) Celulosas complejas.

El furfural y el metil furfural que se forman de las celulosas del 2o. grupo, pueden provenir ya de las pentosas engendradas por las pentosanas de la celulosa, ya de los furfuroides que abundan en los vegetales y no contienen pentosanas , pero dan furfural.

Irvine, en un trabajo (J. Soc. Chem. Ind., t. 41, 1922, 362 R) ha establecido por el estudio de los derivados metilados, que los carbonos 2, 3, 6, solamente poseen sus oxidrilos libres, y proponen una fórmula tal como la siguiente:



Hibbert propone una fórmula más simple, igualmente de acuerdo con los resultados de Irvine.



sas, por polimerización, son las exosanas. Estas hemicelulosas, por hidrólisis, dan las exosas y pentosas correspondientes.

El rol de la celulosa y de la lignina, es el de formar el esqueleto de la fibra, y el de las hemicelulosas, el de aglomerar las fibras y pegarlas unas con otras.

Las principales hemicelulosas contenidas en la madera son : el Xilano, arabane, galactane y manane, correspondientes a la xilosa, arabinosa, galactosa y manosa respectivamente.

DESTILACION DE LOS CONSTITUYENTES DE LA MADERA

Para comprender los fenómenos que acompañan a la destilación de la madera es lógico estudiar primero la destilación de sus componentes.

DESTILACION DE LA CELULOSA

La madera está constituida en su mayor parte por celulosa y agua; es pues interesante indicar lo que da la destilación destructiva de la celulosa.

Los productos de la destilación de la celulosa son fuertemente complejos y varían mucho con la velocidad de la destilación; esta comienza a los 250 grados, la celulosa se destruye entonces rápidamente oscureciéndose y luego se carboniza rápidamente; la destrucción se vuelve exotérmica a los 300 grados y tiende a acelerarse por si sola. Los gases abundantes se desprenden arrastrando alquitranes y líquidos acuosos combustibles; queda finalmente en la retorta, carbón, que guarda la forma exterior de la celulosa tratada.

Las proporciones de los diversos productos varían no solamente con la conducción de la destilación sino también con el origen de la celulosa.

Indicamos a continuación los resultados obtenidos por Klason,

Heidenstam y Norlin en la destilación de celulosa de algodón y de pino.

COMPOSICION DE LA CELULOSA DE ALGODON Y DE PINO

	Algodon	Pino
C	44,33	44,19
H	6,15	6,09
O	49,52	49,72
Cenizas	0,13	0,44
Humedad	4,82	5,60

PRODUCTOS DE LA DESTILACION DE LA CELULOSA DE ALGODON Y PINO .-

	Algodon	Pino
Carbón	38,82	36,93
Alcohol metílico	nada	nada
Acetona	0,07	0,08
Acido acético	1,39	2,18
Alquitranes	4,18	4,85
Alquitrán en el piroleñoso	5,14	4,85
CO ₂	10,35	12,83
C ₂ H ₄	0,17	0,21
CO	4,15	3,40
CH ₄	0,27	0,27
Agua	34,52	34,17
Pérdidas	0,94	0,86

DESTILACION DE LA LIGNINA .

Los resultados que poseemos sobre la destilación de la lignina extraída de la madera por hidrólisis en frío con ácido clorhídrico a 42% (rendimiento 33,12%) son debidos a Henser y Skiolderbrand.

Temperatura final de destilación: 400 grados.

Carbón	50,64
Destilado total	28,81
Alquitranes	13,00
Destilado acuoso	15,75
Acidez total en ac,acético	1,29
Acetona	0,187
Alcohol metílico	0,30

Mientras las celulosas no dan nada de alcohol metílico y muy poca acetona, la lignina por el contrario da una elevada proporción de estos productos.

DESTILACION DE LAS HEMICELULOSAS

Bergström ha trabajado sobre las gomas extraídas en frío de las maderas tratadas por la acción de la soda al 5%. Estas gomas dan por destilación:

Carbón	77,2
Alquitrán y aceites	11,1
Destilado ácido	33,6
Gas	18,1

El destilado ácido contiene 0,28 % de ácido acético y 0,17 % de fórmico. Las hemicelulosas dan sobre todo mucho furfurool.

DESTILACION DE LAS RESINAS

Las maderas resinosas contienen proporciones perfectamente ponderables de resina. Estas resinas darán productos de destilación que se agregarán a los productos propios de la destilación de madera y que cambiarán fuertemente su naturaleza.

La composición de los productos de destilación de resinas es aproximadamente:

Aceites de resina	30	%
Esencia de resina	3,5	%
Aguas ácidas	3,5	%
Gases	9	%
Coke	4	%

Se puede pues prever que la fuerte proporción de aceite de resina formado vendrá a aumentar el rendimiento de alquitranes y a cambiar la calidad; los alquitranes de maderas resinosas son mucho más claros y de mayor valor que los alquitranes de maderas no resinosas.

-----0-----



DESTILACION SECA DE LA MADERA



En la destilación de la madera podemos observar las siguientes fases:

Si se hace un calentamiento gradual, primeramente comenzará a desprenderse el agua contenida en la madera, la que arrastra; parte de los esenciales que contiene la madera, según su origen; una vez eliminada esta agua, la temperatura se eleva, pudiendo considerar esta fase de deshidratación hasta la temperatura de 170 grados; elevando la temperatura, sigue una fase de destrucción, que se caracteriza por el desprendimiento de gases y la aparición, en el agua condensada, de sustancias ácidas y alquitranes que la colorean; a medida que la temperatura se eleva, la proporción de gas y alquitrán aumenta. Esta segunda fase se prolonga hasta los 270 grados; en los gases que se desprenden predomina el anhídrido carbónico y el óxido de carbono. Por encima de 270 grados comienza una fase exotérmica, durante la cual el desprendimiento de calor producido por la descomposición de la madera es suficiente para elevar la temperatura. Durante esta fase la proporción de hidrógeno y metano, en los gases, aumenta fuertemente, lo que permite su empleo en la calefacción del mismo horno con el objeto de alcanzar la temperatura de 400 grados para obtener un carbón libre de materias volátiles, pudiendo dar por terminada la destilación a esta temperatura. Por otra parte, el tratar de elevar la temperatura por encima de este límite, exige la entrega de muchas calorías sin un beneficio inmediato, pues a 400 grados tenemos en la retorta un carbón con 30 % de carbono, y para llegar a un producto con 30% de carbono sería necesario calentar hasta 1300 grados, según las investigaciones de Vblette sobre la composición química de los carbones obtenidos a diferentes temperaturas.

INFLUENCIA DE LA PRESION Y DE LA VELOCIDAD DE LA DESTILACION

La velocidad con la cual se lleva la destilación, tiene una gran influencia sobre la naturaleza y el rendimiento de los productos obtenidos. En efecto, los productos formados son parcialmente destructibles a la temperatura de formación; esta destrucción será tanto mayor cuanto más elevada sea la temperatura y más lenta la destilación.

La destilación de madera de abedul efectuada a 400 grados en el vacío ha dado el rendimiento siguiente: (según Ullmann, Encyclopädie der Technischen chemie)

Carbón	20,5 %
Agua	16,9 %
Anhídrido carbónico	6,5 %
Oxido de carbono	4,5 %
Acido acético	7,5 %
Acido fórmico	2,2 %
Alcohol metílico	1,6 %
Alquitrán	31,1 %
Aceites y gases	9,5 %

A la presión ordinaria y por destilación muy lenta (14 días) el alquitrán se encuentra muy disminuido, mientras que el tenor en ácido acético y metileno varía poco; el ácido fórmico desaparece.

Si en lugar de operar sobre pequeñas cantidades se opera, como en la industria, sobre grandes cantidades, el tiempo de la operación es mayor y hay en consecuencia un sobrecalentamiento de los productos; resulta así que la cantidad de alquitrán es muy inferior a la indicada precedentemente, reduciéndose por otra parte, a medida que la carga de madera para la destilación es mayor.

Si para las cargas industriales se aumenta la velocidad de destilación, resultan sobrecalentamientos que reducen la proporción de alquitrán y ácido acético, aumentando sobre todo la proporción de gases.

El resultado de la destilación industrial de la madera de abedul, anteriormente considerada, es el siguiente:

	Destilación rápida	Destilación lenta
Carbón	21,46%	29,24%
Gas	35,56%	19,71%
Alquitrán	3,24%	5,46%
Acido acético	4,43%	5,63%

La influencia de la velocidad de la destilación sobre la calidad y la cantidad de los productos obtenidos, es atribuible, al menos en parte, a la pirogenación de los productos destilados al ponerse en contacto con las partes sobrecalentadas de los aparatos. Desde este punto de vista, la dimensión de los aparatos y de los trozos de leña, tienen una influencia considerable sobre el rendimiento. Si la destilación se hace, como es el caso frecuente, en retortas metálicas de grandes dimensiones calentadas exteriormente, se concibe que debido a la mala conductibilidad de la madera y a la volatilización del agua que ella contiene, la madera que se encuentra en el centro de la retorta pueda estar todavía en el período de la desecación y por consiguiente, a una temperatura poco superior a los 100 grados, mientras que las paredes de la retorta se encuentran ya a los 350 ó 400 grados. Este defecto será tanto más sensible y el calentamiento deberá ser llevado tanto más lento, cuanto mayor sea el diámetro de la retorta.

Será necesario prolongar suficientemente el calentamiento a la temperatura superior de la destilación, para que esta temperatura tenga el tiempo de repartirse uniformemente hasta el centro. Sin esta precaución, la carga de carbón bien cocida exteriormente, contendrá tizos en su interior.

En el mismo orden de ideas las dimensiones de los trozos de madera tratados tienen mucha importancia; un tronco de grandes dimensiones se carbonizará mucho mas lentamente en el centro que en la periferia;

41
el agua contenida en el corazón de la madera no se desprenderá sino muy lentamente y el calentamiento se encontrará de esta manera muy retardado.

En la práctica conviene tratar trozos que no tengan más de 12 centímetros de espesor.

Por último, el estado de la madera influye mucho sobre los resultados : una madera fresca, todavía muy rica en agua, dará grandes cantidades de agua que retardarán el calentamiento de las partes profundas de la madera, facilitando el "cracking" y disminuyendo el rendimiento, al mismo tiempo que resultarán diluidos los productos obtenidos.

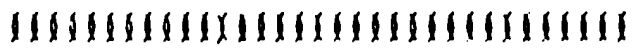
De los productos de la destilación de la madera, vamos a concretarnos a considerar el alquitrán que en ella se obtiene, dejando de lado las consideraciones sobre el ácido piroleñoso y sus derivados, lo mismo que el estudio del carbón y los gases, por no ser el objeto principal de esta tesis y que por otra parte se encuentran muy bien tratados en todas las obras sobre la destilación de la leña , no ocurriendo lo mismo con los alquitranes.

-----0-----



C O N S I D E R A C I O N E S G E N E R A L E S S O B R E

A L Q U I T R A N E S .



En la destilación pirogenada de materias orgánicas como la madera, lignitas y turbas, así como en la destilación de la hulla, se obtiene , entre otros productos, un líquido oleoso, pardo o negro, con olor más o menos característico, de acuerdo con su origen, al que se da el nombre de alquitrán. .

La composición química de los alquitranes es variable; están formados por hidrocarburos, y a veces las sustancias oxigenadas y nitrogenadas suelen encontrarse en proporciones considerables.

Sometiendo el alquitrán a una destilación, se pueden separar varias fracciones, en las que reconocemos cuerpos neutros (hidrocarburos) ácidos (fenoles), y básicos (amoníaco y aminas), en distintas proporciones según su origen y la marcha de la destilación.

Hacia el fin de la destilación, el alquitrán remanente en la retorta se hace más y más viscoso y si se continúa calentando, queda un sólido negro brillante , llamado pez.

El alquitrán contiene generalmente una considerable proporción de agua y está saturado de los otros productos que acompañan a la destilación, como ser el ácido piroleñoso en el alquitrán de madera.

Por mucho tiempo los alquitranes fueron en las fábricas de gas y de coke para las grandes fundiciones, residuos, de los cuales era difícil deshacerse; con este motivo se buscó su aprovechamiento, llegando en poco tiempo a ser producto de gran demanda y base de la fabricación de colorantes de anilina, perfumes sintéticos, etc., con lo que este producto tomó buen precio.

No vamos a extendernos en considerar los alquitranes de distin-

to origen, más bien nos concretaremos al caso que nos interesa, o sea al alquitrán de madera.

ALQUITRAN DE MADERA.

Los productos obtenidos en la destilación destructiva de la madera son muy numerosos y varían mucho con la naturaleza de la leña y la temperatura a la cual es realizado el proceso, pero en todas las circunstancias los productos son caracterizados por la gran proporción de substancias oxigenadas y por la pequeña proporción de productos sulfurados y nitrogenados.

El alquitrán de madera tiene tres orígenes :

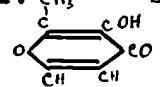
- 1.- El alquitrán proveniente de la destilación de los hidratos de carbono (celulosa ,almidon y azúcares).
- 2.-Alquitrán de la destucción de la lignina.
- 3.-Alquitrán de las resinas.

Estos tres alquitranes de origen diferente, tienen propiedades netamente diferentes y el predominio de uno u otro de estos alquitranes cambiará la calidad de estos productos.

Los alquitranes de celulosa contienen , segun Ermann y Schäfer, los productos siguientes:

- Aldehido fórmico
- Furfurol
- Oximetilfurfurol
- Gama-valerolactona

Maltol. Cc1ccc(O)c(O)c1 segun Peratoner y Tamburello tendría la constitución:

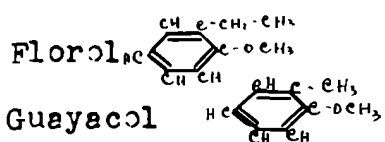


y solamente vestigios de fenol pero nada de cresol. Estos alquitranes son pues de caracterv alifatico, como los hidratos de carbono mismos.

Los alquitranes de lignina están por el contrario constitui- dos principalmente por derivados aromáticos. Estos derivados son en particular cresoles (meta y para, pero nada de orto) y sus homólogos etil

y propil cresoles; en suma, las combinaciones aromáticas substituidas en (1), (3), (4), (tipo ácido protocatéquico) como la misma lignina,

Se encuentra tambien en este alquitran el



y además, los derivados del ácido pirogálico (substituidos en (1) (2) (3) por ejemplo

Eter dimetílico del ácido pirogálico

Eter dimetílico del ácido metil pirogálico

Alquitran de resinas.

Las resinas, por destilación, dan aceites de resinas, que vienen en el caso de las maderas resinosas, a aumentar la proporción de alquitran , aclarándolo.

Estos aceites de resina están sobre todo constituidos por carburos, particularmente por los diversos derivados hidrogenados del reteno.

Se comprende, después de lo que precede, cuan compleja debe ser la composición de los alquitranes.

De acuerdo con lo que antecede se pueden agrupar los alquitranes de madera en dos tipos principales:

Los que se obtienen por destilación de maderas resinosas y los que se obtienen destilando maderas duras.

Los alquitranes tienen tres orígenes en la destilación:

1- El alquitran de escurrimiento , que se escurre directamente de la madera y que no sufre ninguna destilación; es en general el mejor y se lo trata aparte.

2.- El alquitran de decantación , obtenido por decantación de los líquidos piroleñosos. Cuando este alquitran se separa empleando desalquitranadores, queda privado de los aceites de pino y por lo tanto es más denso que el piroleñoso y se separa en el fondo de la cuba. Pero los alquitranes recibidos en la base de los refrigerantes, en general muy fuertemente mezclados de aceites de pino- tratandose esta madera- son al menos

parcialmente , más ligeros que la solución piroleñosa; flotan pues en la superficie, sobre todo si la temperatura es algo elevada; pero si esta temperatura se hace descender - debido a que la dilatación de los alquitranes es más fuerte que la del agua- su densidad crece más rápido y tiende a igualar o a pasar a la del agua.

A una temperatura suficientemente baja, los alquitranes que flotaban se unen a los alquitranes más densos.

Por consiguiente, para facilitar la decantación de los alquitranes de pino, se procura mantener la temperatura de las cubas de decantación a una temperatura algo elevada, para impedir esta inversión de las densidades.

Este alquitrán bruto de decantación es muy flúido y rico en porciones volátiles.

3.- Alquitrán de vinagre , que queda como residuo de la destilación del ácido piroleñoso; este alquitrán parcialmente soluble en el agua y muy coloreado, es en general tratado aparte de los otros.

Los alquitranes después de cuidadosamente decantados, contendrán todavía, por una parte, una fuerte proporción (hasta un 20%) de piroleñoso disuelto, y por otra parte, 5 a 10 % de aceites ligeros de alquitrán. Un tratamiento con vapor de agua separará estos productos y el alquitrán seco así obtenido, es el que se libra al comercio.

TRATAMIENTO DE LOS ALQUITRANES

El alquitrán de decantación, obtenido como ya lo hemos indicado, por decantación de los jugos piroleñosos, contiene siempre una gran proporción de ácido acético y de metileno en disolución o en suspensión, y aceites ligeros que lo hacen más fluido.

Antes de ser librado al comercio debe ser deshidratado y espesado. Con este objeto se destila, calentando con una circulación de vapor indirecto, llevando con cuidado esta calefacción para evitar el desbordamiento por formación de espuma, que siempre ocurre.

En la destilación pasan el vinagre de leña y los aceites livianos, que se separan decantándolos. Cuando esta destilación ha terminado, se pasa en la masa una corriente de vapor vivo, con el objeto de extraer los aceites ligeros que todavía quedan.

Con este tratamiento el alquitrán está listo para expender al comercio o para seguir los distintos procesos para su mejor aprovechamiento.

El vinagre de leña obtenido en esta operación, es un ácido piroleñoso bien desalquitranado, que puede emplearse sin ulterior destilación para neutralizar las lechadas de cal en la fabricación del acetato de calcio o también juntarse con el ácido piroleñoso de decantación para seguir un mismo tratamiento.

En la destilación del alquitrán, que se efectúa en recipientes de hierro calentados a fuego directo, se separan las siguientes fracciones:

- 1.- De 110 a 120 grados destila 15 a 20 % de una mezcla de piroleñoso y aceites ligeros de densidad 0,7 a 0,8.
- 2.- Por encima de 120 grados se ha eliminado toda el agua y la temperatura puede elevarse rápidamente, recogiendo los aceites pesados de alquitrán hasta los 250 grados, destilando en total un 20 a 25 % del alquitrán.

3.- Queda en la retorta un 60 % de brea, que a la temperatura de 250 grados es espontaneamente inflamable, por lo cual conviene dejar enfriar algo antes de extraerla.

TRATAMIENTO DE LOS ACEITES PESADOS DE ALQUITRAN .

Los aceites pesados de alquitrán son ricos en creosota y generalmente se les trata para extraer este producto.

El tenor en creosota varía con el origen del alquitrán; los aceites de haya contienen de 10 a 15 % de creosota; los de maderas blandas no contienen más de 6 a 8 %.

Extracción de la creosota bruta; la extracción de la creosota, de los aceites pesados de alquitrán, se hace con una redestilación selectiva, que permite concentrar la creosota en una cierta fracción, de la que se extrae aprovechando la propiedad de los fenoles de disolverse en álcalis.

Conviene, antes de redestilar los aceites pesados, tratarlos por una solución de carbonato de soda, que disolverá los ácidos grasos, sin tocar los fenoles.

Los aceites, tratados o no por la solución de carbonato de sodio son introducidos en un alambique, donde se destila y recoge la fracción que pasa entre 180 y 220 grados, para ser sometida al tratamiento químico con una legía de soda 36 Bmé., haciendo llegar luego a la mezcla una corriente de vapor que calienta y renueva la masa. La mayor parte de los productos se disuelven; se agrega luego 2 ó 3 volúmenes de agua fría; Los carburos que han entrado en solución con la soda concentrada, se separan y se reúnen en la superficie; después de un reposo conveniente se sifona la capa inferior acuosa; esta capa contiene los fenoles combinados a la soda y también una cierta cantidad de hidrocarburos; para eliminar estos últimos, se introduce la solución alcalina en un alambique y se la trata por una corriente de vapor de agua, hasta que una muestra del destilado sea límpida y no blanquee por adición de agua. La solución de nue-

vo decantada para eliminar los alquitranes formados, se trata finalmente por un ácido mineral que libera los fenoles; por último, la solución salina se separa por decantación, después de un reposo suficiente de los aceites que sobrenadan. Se obtiene así la creosota bruta, que es sin embargo utilizada en este estado como antiséptico. Para los usos medicinales es sometida a un tratamiento selectivo.

La creosota bruta es sometida a la destilación en un aparato de columna de cobre. En una primera destilación se reciben aparte dos fracciones:

- 1.- Fracción 150-195, que contiene sobre todo fenol.
- 2.- Fracción 195-220, que es la fracción interesante.

Esta segunda fracción es varias veces redestilada y da finalmente tres nuevas fracciones:

- a.- Fracción 195-205, que está constituida por guayacol bruto al 20 %.
- b.- Fracción 205-215, que es la creosota bruta oficial al 80 %.
- c.- Fracción 215-225, que es la creosota de cola.

CREOSOTA PURA.

La creosota al 80% es de nuevo purificada por un tratamiento a la soda, seguida de una extracción por vapor de agua y una descomposición por ácido sulfúrico diluido; se obtiene así la creosota pura. Para obtenerla blanca se la redestila una o dos veces en el vacío.

Composición: La creosota es una mezcla de diversos fenoles y difenoles y de sus éteres óxidos; sus dos constituyentes principales son el guayacol (eter metílico de la pirocatequina), y el creosol (metilguayacol). Estos dos constituyentes forman el 50-60% de la creosota. Se encuentran también: el fenol, p-cresol, florol, xilenoles, además de los éteres metílicos de los diversos polifenoles como el veratrol (eter dimetílico de la pirocatequina) y el eter dimetílico del pirogalol.

Las creosotas que hierven entre 210-220 grados no contienen guayacol.

Una muestra de creosota de haya , analizada por Behal y Choay, muestra la siguiente composición;

Fenol	5,2%
Orto cresol	10,4%
V. y p-cresol	11,6%
Orto etil fenol	3,6%
Xilenoles	3,0%
Guayacol	25,0%
Creosol	35,0%
Otros fenoles	6,2%

TRATAMIENTO DE LOS ACEITES LIGEROS DE ALQUITRAN.

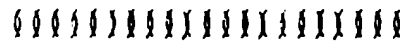
Los aceites ligeros de alquitrán de maderas duras son menos abundantes que los de maderas resinosas, y de valor inferior; son de un olor fuerte y muy desagradable y se colorean rápidamente al aire; generalmente estos aceites son vendidos al estado bruto como disolventes, o utilizados como combustibles. Algunas veces son sometidas a un tratamiento destinado a atenuar su olor y color. El aceite ligero es mezclado en un agitador de fondo cónico, con lejía de soda, el tiempo suficiente para que la reacción sea completa; bajo la acción de este reactivo, los fenoles son disueltos y los aldehidos contenidos son resinificados. Por reposo, la solución alcalina, fuertemente coloreada, se reúne en el fondo cónico del agitador; ella es en su mayor parte eliminada y el aceite es lavado varias veces con agua para quitar los restos de álcalis.

Después de este tratamiento alcalino, los aceites son sometidos a un tratamiento con ácido sulfúrico, destinado a fijar las combinaciones no saturadas que contribuyen fuertemente a dar al producto su olor. En este caso se comienza a tratar con una pequeña cantidad de ácido que deshidrata el aceite y reúne el agua en la parte baja del agitador; se elimina esta agua y se introduce por último, 3 a 5% de ácido sulfúrico, agitan-

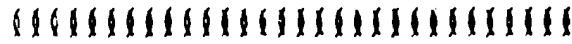
do fuertemente; se produce una reacción muy viva con desprendimiento de gas sulfuroso, dando lugar a la formación de alquitranes muy coloreados. Se deja decantar, y se separa el aceite, que primeramente se lava con agua, luego con una solución diluida de álcali, y por último con agua pura. El producto así purificado es sometido a la destilación fraccionada. El olor de estos aceites ligeros, es en esta forma considerablemente mejorado, pudiendo usarse como disolvente en diversas industrias.

-----O-----

P A R T E E X P E R I M E N T A L
|?|?|?|?|?|?|?|?|?|?|?|?|?|?|?|?|?|?|?|?|?|?|?



DESTILACION DE LA MADERA DE EUCALIPTUS



MÉTODOS SEGUIDOS Y APARATO EMPLEADO .

La destilación se hizo en un aparato, cuyo esquema acompaño y que consta de una caldera de acero (1) (x), con una capacidad de 250 litros, de paredes de 1 centímetro de espesor; lleva una tapa de acero de dos centímetros de espesor que se asegura por medio de tornillos y en la que hay un orificio donde se enrosca el termómetro (3); además lleva colocado un pequeño robinete que permite la entrada de aire cuando ha terminado la destilación y se enfría la retorta, evitando así la absorción de líquidos.

Para facilitar la carga y descarga de esta retorta, se ha construido un canasto de hierro, que por medio de una roldana se maneja con toda comodidad. Con el empleo de este canasto, la capacidad de carga de la retorta queda reducida a un máximo de 85 kilos de leña de eucaliptus.

A una distancia de diez centímetros de la parte superior de la retorta, hay lateralmente una brida con un orificio de 6 cm. de diámetro, en el que se adapta un caño de cobre de 2" de diámetro interior, que es el que dará salida a los productos de la destilación.

Esta retorta va colocada en un horno de mampostería, cuyo diseño se ve claramente en el esquema adjunto y que creemos permite una repartición homogénea del calor.

Con el objeto de obtener un ácido piroleñoso libre de alquitran, en la industria se emplean distintos tipos de aparatos desalquitranadores, en los que se consigue la desalquitranización haciendo burbujear los vapores de ácido piroleñoso en capas más o menos gruesas o nume-

(x) ver esquema.

rosas de alquitran.

Con este mismo objeto hemos colocado un recipiente de cobre (4) construido a manera de vaso lavador, de 40 cm. de diámetro por 30 de alto, en el que va a terminar el caño de 2" que viene de la retorta; los productos llegan muy calientes a el , y solo se condensan los alquitranes formando una capa inferior, donde burbujan los vapores de ácido piroleñoso.

Como este recipiente tiene un volumen útil de 15 litros, puede dejarse sin retirar hasta el fin de la destilación el alquitrán que se acumula, el cual puede sacarse por medio de un robinete especialmente colocado en la parte inferior del aparato. En esta forma se obtiene un ácido piroleñoso bastante libre de alquitrán, a la vez que un alquitrán con poco ácido piroleñoso.

Lateralmente, y a la parte superior de este desalquitranador se une un refrigerante de cobre (5), de una pulgada de diámetro interior, sumergido en una pileta (6), con circulación de agua.

El refrigerante termina en otro recipiente (7), también de cobre, de 20 cm. de diámetro por 50 de alto, en el que se recibe el ácido piroleñoso, quedando superiormente una salida para los gases no condensables, los que después de burbujear en un recipiente lavador (9), van a quemarse en el hogar.

El recipiente de cobre, en el que se recibe el ácido piroleñoso lleva lateralmente un nivel de vidrio (8), en el que se gradúa una escala de volumen, lo que permite llevar un control de la cantidad de destilado y separar por el robinete inferior el líquido, cuando se ha llenado el aparato.

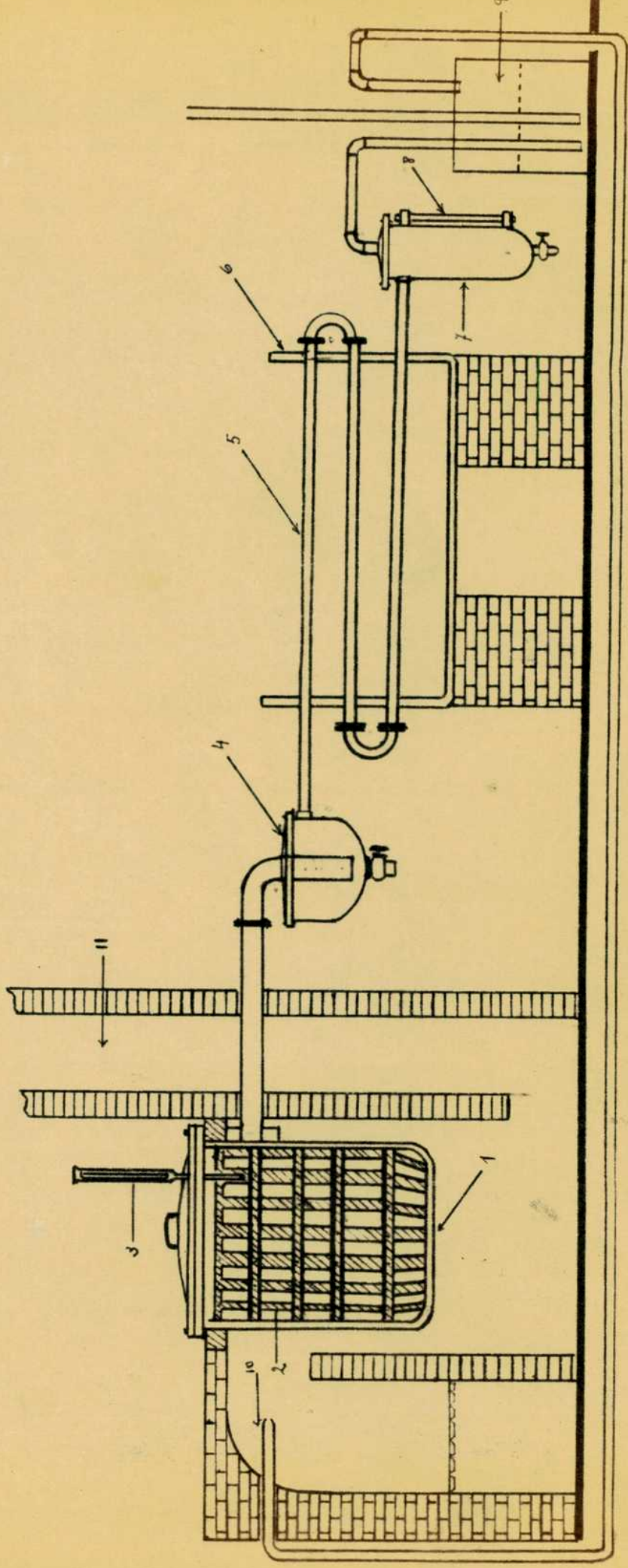
El recipiente burbujeador (9) y las cañerías de conducción de gases no condensables (10) son todas de hierro.

Debido a que nuestra retorta es un autoclave que resiste varias atmósferas de presión, para el movimiento de los gases no necesitamos in-

tercalar un ventilador, pues la presión que estos toman dentro del aparato es suficiente para ello, sin que exista ningun peligro ni pérdidas.

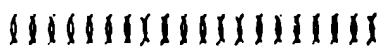
Con este aparato hemos destilado un total de 1000 kilos de madera de eucaliptus (glóbulus), pero en este trabajo no consignamos más que una sola de estas operaciones.

-----0-----

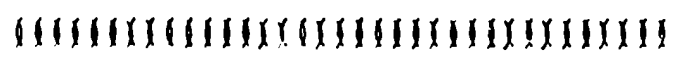


H. J. Antero





DESTILACION DE LA LEÑA



Madera empleada: Eucaliptus. (Glóbulus)

Esta madera estaba muy seca y tenía seguramente más de cinco años de cortada. Se cargó la retorta con 65 kilos de esta madera.

Escala de temperaturas.

<u>Hora</u>	<u>Temperatura C.</u>
14	30
17.....	130
17,20.....	150
17,30.....	152
18.....	156
18,15..... Empieza a destilar.....	156
18,30.....	163
19.....	172
19,30.....	196
20.....	208
20,30.....	230
21.....	258
21,30..... Han destilado 3 litros de Ac. Piroleñoso.....	272
22..... Han destilado 4 litros de Ac. Piroleñoso.....	292
23.....	270
24..... Han destilado 7,5 litros de Ac. Piroleñoso.....	300
1..... " " 9,6 " " "	300
1,30..... " " " " " "	345
2..... " " 11,8 " " "	351
3..... " " 15,6 " " "	350
3,45.....	345
4..... " " 18,4 " " "	348
5..... " " 20 " " "	348
5,30..... Ha terminado la destilación	290
6.....	280

La retorta sigue enfriándose lentamente.

Como puede verse en la escala de temperaturas, la destilación empezó a los 156 grados.

Gases no condensables y combustibles empezaron a desprenderse cuando la temperatura llegó a los 300 grados.

El resultado de la destilación de los 65 kilos de leña es el siguiente:

Acido piroleñoso	20 litros
Alquitrán	3,250 kilos
Carbón	24 kilos
Gases	17,750 kilos.

Sobre 100 kilos de leña los resultados son los siguientes:

Acido piroleñoso	30,7 %
Alquitrán	5. %
Carbón	36,9 %
Gases	27,4 %

-----0-----

ANÁLISIS DEL ÁCIDO PIROLEÑOSO

XX

Para el análisis del ácido piroleñoso hemos seguido los métodos indicados a continuación:

En el ácido piroleñoso determinamos acidez, que calculamos en ácido acético, si bien es cierto que existen en el ácido piroleñoso otros ácidos, tales como el fórmico, propiónico, butírico, etc., que existen en cantidades tan exiguas que afectan poco los resultados. Se determinó acetona y alcohol metílico, siguiendo los métodos descriptos a continuación.

DOSAJE DEL ACIDO ACETICO

Se tituló directamente con álcali N/10 en solución de ácido piroleñoso bastante diluida.

Para efectuar esta valoración se toman 10 cc. de ácido piroleñoso y se diluyen hasta 500 cc. en un balón aforado; 10 cc. de esta solución colocados en un vaso con 5 ó 6 veces su volumen de agua y 8 a 10 gotas de fenolftaleína se titula con álcali N/10; un poco antes de virar la fenolftaleína, se produce un color azul que indica el término de la reacción; la fenolftaleína sirve solo como comprobante.

Esta dilución es necesaria a causa del colorante azul que da tintes indefinidos en soluciones concentradas.

DOSAJE DE LA ACETONA Y DEL ALCOHOL METILICO

Un litro de ácido piroleñoso se destila, recogiendo 500 cc. El líquido privado así del alquitrán, se completa hasta un litro con agua destilada y se le destila sobre un exceso de cal. El ácido acético queda en la retorta al estado de acetato de calcio y pasa un líquido neutro o ligeramente alcalino. Se recogen 500 cc., se colocan de nuevo en la be-

torta, se acidula ligeramente con ácido sulfúrico, que retiene los productos amoniacales y se destila hasta obtener 100 cc. Se obtiene así un líquido claro, que contiene todo el alcohol metílico y la acetona, el par que algunas impurezas. En este líquido se dosa acetona y alcohol metílico.

DETERMINACION DE LA ACETONA

Método volumétrico de Messinger.- Este método de dosaje está fundado sobre la formación de yodoformo, operando con un exceso de yodo en solución alcalina, que se dosa enseguida por hiposulfito de sodio, después de haber acidulado la solución.

Las soluciones empleadas en este método son las siguientes:

Solución de yodo: 1/5 normal

Solución de hiposulfito de sodio: 1/20 normal

Estas dos soluciones deben ser rigurosamente exactas, es decir que 1 cc. de solución de yodo debe corresponder a 4cc. de solución de hiposulfito.

Solución de soda cáustica: al 10 %

Solución de ácido sulfúrico, formada con 27,5 cc. de ácido sulfúrico 66 Bmé., agregando agua destilada hasta formar 500 cc.

Engrudo de almidón al 5%, obtenido haciendo hervir 5 gramos de almidón en 500 cc. de agua destilada, durante una hora, y completando hasta 1 litro con agua salada.

Para practicar el ensayo se introducen 30 cc. de soda en un matraz de 300 a 350 cc. más o menos; se agregan 5 cc. de la solución de metileno y unos 100 cc. de agua, se vierte una cantidad de yodo igual a 50 ó 55 cc. agitando a menudo, y se deja reaccionar 15 a 20 minutos. Al cabo de ese tiempo se agregan 35 cc. de ácido sulfúrico, o mayor cantidad si se observa que el líquido es todavía alcalino, y se procede a titular con el hiposulfito. Se vierte este último poco a poco con una bureta, hasta la casi desaparición del color del yodo. En ese momento se agregan 4 ó 5 cc. de engrudo de almidón y se sigue agregando hi -

posulfito hasta la completa desaparición del color azul.

Sea n , el número de cc. de hiposulfito empleado, $n/4$ corresponderá al yodo en exceso, de lo cual se deduce el yodo entrado en combinación con la acetona. Esta cantidad de yodo multiplicada por 0,03864 da el porcentaje de acetona contenido en el líquido a dosar.

Debe ensayarse la soda para asegurarse que no contienen nitritos, y el exceso de solución de yodo agregado debe ser por lo menos de 10 cc.

Este método da resultados excelentes.

DETERMINACION DEL ALCOHOL METILICO

En un pequeño balón se disuelven 22 gramos de yodo en 5 gramos de espíritu de leña adicionado de su volumen de agua; se tapa, se agita y se deja de 10-15 minutos en un baño de agua fría para llevar la solución a la temperatura ordinaria, luego se agregan 2 gramos de fósforo rojo y se adapta el balón a un refrigerante ascendente, un cuarto de hora después se eleva poco a poco la temperatura del agua hasta llegar a 75 grados, agitando la mezcla de tiempo en tiempo; se mantiene el baño durante un cuarto de hora o 20 minutos a esta temperatura, y luego se deja enfriar. Se destila en seguida el yoduro de metilo formado, se le condensa por medio de un refrigerante descendente, y se recoge en una probeta graduada.

Habiendo empleado 5 cc. de espíritu de leña, el número de centímetros cúbicos de yoduro de metilo encontrado, multiplicado por 12,94 da el volumen en 100 cc. de muestra, debemos multiplicar por 0,1 el volumen encontrado en 100 cc. de muestra para tener el tanto por ciento de alcohol metílico en volumen, contenido en el ácido piroleñoso.

Los éteres y acetales dan también yoduro de metilo con este procedimiento; del porcentaje de alcohol metílico encontrado, es neces-

rio deducir un porcentaje equivalente a estas substancias.

Prácticamente solo se encuentra acetato de metilo en cantidad suficiente para afectar los resultados.

El número de gramos de acetato de metilo %, multiplicado por 0,5405, da el equivalente en alcohol metílico, que debe ser deducido del porcentaje total en volumen, del ioduro de metilo encontrado.

DOSAJE DE LOS ÉTERES EN EL METILENO

Este dosaje se hace por una saponificación con soda, empleando 20 cc. de metileno que se introducen en un balón de 200 cc. con 50 cc. de soda cáustica medio normal y algunas gotas de solución alcohólica de fenolftaleína al 1%. El balón está montado con un refrigerante ascendente y es llevado a la ebullición durante una media hora, luego se titula la soda en exceso por medio del ácido sulfúrico en solución medio normal.

Los productos saponificables son calculados en acetato de metilo aplicando la siguiente fórmula:

$$(50-N) \times 0,3894 \times 5$$

N, es el número de centímetros cúbicos de ácido sulfúrico empleado.

Siguiendo estos métodos hemos hallado el resultado siguiente:

A N A L I S I S D E L A C I D O P I R O L E Ñ O S O

ACIDO ACÉTICO	9	% en peso
ALCOHOL METILICO	3,4	% "
ACETONA	0,3	% "
ACETATO DE METILO	0,08	% "

A N A L I S I S D E L C A R B O N

DENSIDAD	1,51
HUMEDAD	5,4 %
CENIZAS	2,7 %
CARBONO	79,4 %
GASES	12,5 %
PODER CALORIFICO	7000. Calorias.

-----0-----

A N A L I S I S D E L A L Q U I T R A N

XX

Determinación del agua:

Destilando 20 gramos de alquitrán con xilob, se separaron 6 cc. de líquido acuoso o sea un 30% del alquitrán.

Se determinó la densidad de este líquido acuoso y resultó de 1,0352 a 15 grados, y de reacción ácida. La porción que determina mos como agua en el alquitrán, tiene las características de el ácido piroleñoso.

De este alquitrán no se consiguió separar agua por decantación manteniéndolo a una temperatura suave, ni tampoco por centrifugación.

Densidad del alquitrán

Se determinó por el método del picnómetro, siendo igual a 1,1873

Carbono libre

Después de tratar a reflujo 10 gramos de alquitrán con una mezcla de 25 cc. de ácido acético y 25 cc. de toluol, se filtró en caliente con filtros pareados, lavando el filtro con mezcla ácido acético-toluol caliente, hasta líquido incoloro. No se encontró carbón en este alquitrán por este método.

Destilación fraccionada del alquitrán

Se hizo una primera destilación del alquitrán recogiendo todo lo que pasó hasta 250 grados, redestilando luego los productos así obtenidos.

Se trataron 1600 cc. de alquitrán; del destilado ,100 cc. eran aceites más densos, que se separaban de los 960 cc. de líquido más liviano, que sobrenadaba. La densidad del aceite pesado era 1,164, luego:

se obtuvieron en peso 116,4 gramos de aceite pesado y 960 grs. de producto más liviano. Esto da un porcentaje sobre el alquitrán tratado de:

6,2 % Aceites pesados

50,5 % Productos livianos.

En la destilación de este alquitrán quedaron como residuo en el balón, 823 grs, de pez, o sea un 43 % del peso de alquitrán tratado.

Otra destilación de alquitrán dio el resultado siguiente:

Se trataron 2065 gramos de alquitrán y se obtuvo: Aceite pesado 130 gramos; productos livianos 878 grs; quedaron como residuo 1035 gramos de pez. Luego los porcentajes obtenidos en esta segunda destilación son:

7,4 % de aceite pesado

42,5 % de productos livianos.

50,1 % de pez.

Otra destilación de 4055 gramos de alquitrán dió el siguiente porcentaje:

Total destilado 1984 cc. (osea el 49% del alquitrán tratado) de los cuales 1434 cc. corresponden a los productos livianos y 550 cc. a los aceites pesados; lo que resulta en peso sobre el peso del alquitrán:

13,7 % de aceite pesado

35,3 % de productos livianos

51,0 % de pez.

En otra destilación efectuada en un balón de 2 litros, no se consiguió llegar a más de 190 grados, porque a esta temperatura - debido a que la destilación se llevó muy lenta- el producto que queda en el balón está muy espeso, seguramente por polimerización o carbonización, lo que hace que se transmita mal el calor y por lo tanto las partes que están en contacto más directo con el fuego, se carbonizan o descomponen, mientras la mayor parte queda sin destilar. Se explica así el resultado obtenido en esta destilación, que es el siguiente:

6,2 % de productos pesados.

39 % de productos livianos.

54,8 % de pez.

Ha habido pues un 45,2 % de destilado.

El porcentaje obtenido en la primera operación efectuada, en la que se obtuvo 56,7% de destilado total, es bastante más elevado que los restantes, en los que siempre se obtuvo un 49 % de destilado. El mayor rendimiento debe atribuirse a una destilación más acelerada.

En la destilación de los 4055 gramos de alquitrán, vemos que los productos livianos están disminuidos y en cambio los productos pesados están aumentados en una cantidad equivalente. Esto debe atribuirse a lo siguiente: en primer lugar la destilación se prosiguió por encima de los 250 grados hasta los 300, lo que aumentó en algunos centímetros cúbicos la producción de los aceites más pesados, que en esta fracciones llegan a tener una consistencia como la de la vaselina; en este caso se consiguió llegar hasta los 300 grados, porque se efectuó la destilación en recipiente de cobre y se colocaron dentro del mismo, alambres también de cobre para facilitar la conducción del calor.

Los aceites pesados son solubles en parte en la fracción liviana, como lo demuestra la destilación de esta, en la que aparece un 9,1% de aceite pesado. Esta solubilidad disminuye con la presencia de las fracciones más pesadas; esto se ha comprobado de la manera siguiente: en la destilación del alquitrán se recoge primeramente un líquido acuoso en el que sobrenada un aceite liviano; si no se separa este aceite liviano, cuando empiezan a destilar los aceites pesados, estos van disolviéndolos hasta que desaparecen totalmente, encontrándose después en la destilación de los aceites pesados.

Hemos efectuado siempre la destilación del alquitrán, recogiendo todo el destilado en el mismo recipiente y separando después los líquidos de distinta densidad, por decantación.

El promedio de nuestras destilaciones es el siguiente:

8,3 % de aceite pesado.

41,7 % de producto liviano.

50,0 % de pez

Destilable pues el 50 % del alquitrán.

DESTILACION DE LA FRACCION LIVIANA.

1000 cc. de la fracción liviana se sometieron a una destilación fraccionada con columna de cuatro bolas, recogiendo las siguientes las siguientes fracciones:

(1) Hasta 95 grados destilaron 43 cc. (metileno)

(2) Entre 95 y 100 grados destilaron 670 cc., inclusive 10cc. de líquido no miscible, arrastrado por el vapor.

(3) Entre 100 y 145 grados, destilaron 112 cc. de líquido rico en ácido acético.

(4) Para recoger esta fracción se pasó el líquido restante a otro balón más pequeño y se destiló con columna recta con tubos de vidrio en su interior y camisa de vacío aisladora. Entre 145 y 200 grados no se recogió ni un centímetro cúbico. Tomándose esta fracción entre 200 y 250 grados, recogiendo 91 cc. de líquido aceitoso con todas las características del aceite pesado; quedaron en el balón 84 gramos de pez.

En la fracción (1) determinamos acidéz y alcohol metílico con el siguiente resultado:

Acidéz calculada en ácido acético	4,2 %
Alcohol metílico	36,0 %

En la fracción (2) el tenor ácido era el siguiente:

Acidéz calculada en ácido acético	12,1 %
-----------------------------------	--------

En la fracción (3)

Acidéz calculada en ácido acético	66,0 %
-----------------------------------	--------

DESTILACION FRACCIONADA DE LOS ACEITES PESADOS.

Se efectuaron varias destilaciones de aceite pesado, y detallamos cada una para poder comparar luego los resultados.

En una primera destilación tratamos 300 cc. de aceite pesado, de los que separamos las siguientes fracciones:

Hasta 100 grados destilaron dos líquidos no miscibles, habiéndose obtenido del más liviano 10 cc. y del más denso 57 cc.

Entre 100 y 150 grados destilaron 40 cc.

Entre 150 y 200 " " 11 cc.

Entre 200 y 250 " " 70 cc.

Entre 250 y 280 " " 100 cc.

Residuo 12 cc.

Esta destilación fué llevada muy lentamente, por lo que se han juntado líquidos que corresponden a la fracción 150-200, en la fracción 100-150, es decir que en esta fracción se encuentran fenoles que en otras destilaciones más rápidas - en las que inmediatamente se nota el aumento de temperatura cuando comienza a destilar otra fracción- no aparecen; por esto hemos juntado en el cuadro final estas dos fracciones en una sola: 100-200, no anotando las fracciones 100-150 y 150-200, porque falsearían los resultados promedios.

En una segunda destilación tratamos 400 cc. de aceite pesado de alquitrán con el siguiente resultado:

Destilado hasta 100 C.	{ Aceites livianos	12 cc.
	{ Líquido acuoso	68 cc.
Entre 100 y 150 grados		36 cc.
Entre 150 y 200 grados		45 cc.
Entre 200 y 250 grados		90 cc.
Entre 250 y 295 grados		135 cc.

Esta destilación fué llevada en mejores condiciones que la destilación anterior y en ella se ve una buena separación de las distintas fracciones, pues no aparecen fenoles en la fracción 100-150.

Hemos visto que cuando se lleva bien la destilación, no aparecen fenoles en los destilados a menor temperatura de 150 grados; en

cuanto a los líquidos que destilan hasta 150 grados, están formados por dos capas: la inferior de líquidos ácidos y la sobrenadante, de aceites livianos.

Hacemos pues una destilación, recogiendo la primera fracción hasta 150 grados.

Colocamos en un balón de destilación 233 cc. de aceites pesados y destilamos a una velocidad de 45 gotas por minuto.

Hasta 150 grados destilaron 66 cc., de los que 8 son aceites livianos.

Entre 150-200 grados destilaron 23 cc.

Entre 200-300 " " 132 cc.

Refiriendo todos estos datos a 100cc. de aceite pesado, podemos construir el siguiente cuadro.

	Aceite liviano	Hasta 100	100-150	150-200	200-250	250-300	total a 150	total a 200	Arriba 200	residuo
1	3,3	19			23,3	33,3		39,2	56,6	4,2
2	3,0	17	9	11,2	22,5	33,7	29	40,2	56,2	3,6
3	3,4			9,8			28,3	38,1	56,6	5,3
Prom.	3,3	18	9	10,5	22,9	33,5	28,6	39,2	56,5	4,3

Hacemos un análisis inmediato de las distintas fracciones obtenidas, separando cuerpos ácidos y neutros, de la siguiente manera:

Tratamos cada una de las fracciones con carbonato de sodio primeramente, disolviendo los ácidos no así los fenoles. Eliminados los ácidos, tratamos con hidrato de sodio, separando así los fenoles; el producto que queda sin disolver comprende los hidrocarburos y productos neutros, como los ésteres. En el alquitrán de madera los productos básicos están en cantidad despreciable.

El resultado obtenido en el análisis de las distintas fracciones es el siguiente:

En los productos de la primera destilación:

Aceites livianos: De los 10 cc. de este aceite quedaron después del tratamiento con álcali, 4,5 cc. de hidrocarburos livianos, o sea el 1,5 %

del aceite pesado tratado.

Hasta 150 grados: En las aguas ácidas sobre las que nadaba el aceite liviano, se encontró una cantidad de productos neutros igual al 1,3 % del aceite pesado, y fenoles en la proporción de 1,1%; el líquido restante no es más que agua acidulada.

En las fracciones siguientes ya no se encuentran productos neutros livianos y en cambio aparecen hidrocarburos o ésteres más pesados. Los productos ácidos aparecen en las fracciones hasta 200 grados.

Fracción 150-200: se encontró 1% de productos ácidos y además fenoles, los que fueron separados tratando esta fracción junto con la 200-250, que se obtiene libre de ácidos, encontrándose un porcentaje, sobre el aceite pesado de alquitrán, de 14,3 de fenoles y 11,66 de productos neutros.

La fracción que destila arriba de 250 grados está formada en su mayor parte por fenoles superiores, que al ser tratados por la soda, dan sales sódicas sólidas, solubles en agua.

En la segunda destilación en la que se trataron 400 cc. de aceites pesado, el análisis inmediato de las distintas fracciones es el siguiente:

Productos neutros en los aceites livianos	2,2%
Productos neutros en la fracción hasta 150 grados	0,0%
Productos neutros pesados en la fracción 150-250	19,0%
Fenoles en la fracción 150-250	14,5%

Con estos datos podemos construir el siguiente cuadro.

	Prod. neut. livianos	Aguas ácidas	Fenoles livianos	Fenoles pesados	Prod. neut. pesados	Residuo
1	2,8	32,6	16,1	33,3	11,6	3,6
2	2,2	26,7	14,5	33,7	19,2	3,7
Promedio	2,5	29,6	15,3	33,5	15,4	3,7

Como se ve, a pesar de tratarse de una misma muestra de aceites pesados de alquitrán, los resultados no son muy concordantes, en lo que se refiere al porcentaje de las aguas ácidas y los productos neutros

pesados, lo que se debe a que lo que hemos catalogado como productos neutros pesados, contiene una cantidad de ésteres que se saponifican más o menos según la duración del fraccionamiento.

ANÁLISIS DE LAS AGUAS ACIDAS

Reunidas todas las fracciones solubles en carbonato de sodio, fueron destiladas en corriente de anhídrido carbónico, con lo que eliminamos de ellas los hidrocarburos y los fenoles arrastrables por el vapor de agua. La corriente de carbónico tiene por objeto destruir la combinación posible de los fenoles con álcalis. El residuo así purificado, se trató con ácido sulfúrico y se destiló, recogiendo 268 cc. de líquidos, que fueron sometidos a una nueva destilación fraccionada, con columna de 4 bolas, permitiendo separar las siguientes fracciones:

(1) Hasta 100 grados se obtuvieron 194 cc., manteniéndose la temperatura en 100 grados casi todo el tiempo de la destilación.

(2) Entre 100-130 grados, manteniéndose a 115 grados la mayor parte del tiempo, se obtuvieron 46 cc.

(3) Entre 130-200, destilaron 8 cc. de ácidos superiores.

Los 20 cc. restantes quedaron en el balón como residuo algo carbonizado.

Valorando la acidez en cada una de las fracciones anteriores tenemos:

Fracción (1) acidez calculada en ácido acético	21,78%
Fracción (2) " " " " "	77,40%

El total de ácido acético es el siguiente:

En la fracción (1).....194 x 21,78 : 42,2 gramos

En la fracción (2)..... 46 x 77,40 : 35,6 "

TOTAL 77,8 gramos.

Este ácido acético corresponde a las aguas ácidas de 933 cc. de aceite pesado, lo que representa un tenor ácido en el aceite pesado del 8,36 %

Por otra parte la fracción que se había destilado con corriente de carbónico, se sometió a una rectificación, en la que se separó una fracción de 7cc. hasta 25 grados centígrados. (metileno)

La otra fracción es agua aromatizada.

Haciendo un cuadro tendríamos:

En 100 centímetros cúbicos de aguas ácidas.

Metileno	Acido Acético	Acidos Superiores	Agua	Residuo Acido.
2,5	28,2	2,9	59,2	7,2

-----0-----

PRODUCTOS NEUTROS PESADOS

Esta fracción separada por tratamiento de las distintas fracciones de los aceites pesados, con solución alcalina en frío, no se habría obtenido si hubiéramos hecho un tratamiento en caliente y con arrastre de vapor para separar los fenoles, como se hace en la industria, porque en esta forma se hidrolizan los éteres que componen esta fracción, dando así una cantidad de fenoles que se unirán a los ya existentes.

Estos productos neutros pesados han sido sometidos al siguiente tratamiento:

Destilación de los productos neutros pesados .

162 cc. sometidos a la destilación dieron:

Hasta 100 grados C.	{ capa superior aceitosa	9 cc.
	{ capa inferior acuosa	13 cc.
Entre 100-252		110 cc.
Residuo		30 gram.

Los aceites que destilaron entre 100-252 grados, fueron sometidos a un tratamiento a reflujo con NaOH. durante una hora, separando luego por arrastre con vapor un aceite insoluble en álcali y en ácidos diluidos, en una cantidad del 22 % del aceite tratado.

El producto que quedó en el balón totalmente disuelto en el álcali, fué luego tratado por el ácido sulfúrico, con lo que se separaron los fenoles que se obtuvieron en una cantidad igual al 53 % de la cantidad de aceite tratado a reflujo.

Luego podemos formar el siguiente cuadro correspondiente a 100 cc. de productos neutros pesados.

Aceites livianos	Fenoles	Prod. neutros pesados.	Aguas ác.	Residuo
5,5	35,9	15,6	24,5	18,5

TRATAMIENTO DE LA BREA

1190 gramos de brea, residuo de la destilación del alquitrán, se someten a un tratamiento por arrastre con vapor sobrecalentado hasta la temperatura de 250 grados; en esta forma se desprende grán cantidad de gases no condensables y combustibles, recogién dose al mismo tiempo un aceite muy denso quedando como residuo en la retorta un carbón muy poroso.

De los 1190 gramos de pez, quedaron como residuo en la retorta 750 gramos de carbón, habiéndose recogido 220 gramos de destilado; otros 220 gramos se fueron en forma de gases.

El resultado de ste tratamiento es pues el siguiente:

Aceites de brea	18,5	%
Gases combustibles	18,5	%
Carbón	63.	%

Resumiendo todos los resultados del tratamiento de la madera y de las distintas fracciones obtenidas, en un cuadro, en el que colocamos en una primera columna los nombres de los distintos productos y subproductos obtenidos de la madera, tenemos el de la página adjunta.

En las líneas horizontales se indica subrayada la cantidad, en kilogramos, de substancia obtenida del tratamiento de 1000 kilogramos de leña, estando su nombre en la primera columna y en la correspondiente línea.

Las cantidades subrayadas son a la vez la suma de las cantidades sin subrayar que se encuentran en la misma línea y que a su vez expresan la cantidad de la misma substancia obtenida por el tratamiento de la cantidad de substancia indicada subrayada en la correspondiente columna

Los otros dos cuadros que acompañamos a continuación no necesitan explicación.

MADERA DE EUCALIPTO/ 1.ton						
ACIDO PIROLENOSO	307,000	<u>307,000</u>				
ALQUITRAN	50,000		<u>50,000</u>			
PEZ o BREA			25,000	1,750	<u>26,750</u>	
PRODUCTOS LIVIA- NOS DE ALQUITRAN			20,850	<u>20,850</u>		
ACEITE PESADO DE ALQUITRAN.			4,150	1,900		<u>6,050</u>
PRODUCTOS NEUTROS PESADOS DE ALQUITR						0,930 0,930
ACEITES NEUTROS LIVIANOS DE ALQUIT						0,162 0,049
ACEITES NEUTROS PE- SADOS DE ALQUITR.						0,145
CREOSOTA						0,925 0,340
FENOLES SUPERIORES						2,030
ACEITE DE BREA					4,950	
ACIDO ACETICO		27,600		3,270		0,505
ALCOHOL METILICO		10,400		0,330		
ACETONA		0,915				
ACETATO DE METILO		0,245				
CARBON DE MADERA	369,000					
CARBON DE BREA					16,850	
GASES	274,000				4,950	

Los resultados obtenidos en el estudio de la madera de eucaliptus glóbulus, quedan resumidos en el presente cuadro:

			Creosota bruta	21. %
			Fenoles superiores	33,5 %
			Aceites neutros pesados	2,4 %
			Aceites neutros livianos	3,3 %
			Aguas ácidas	33,4 %
			Pez	6,4 %
			Acido acético	17,2 %
			Alcohol metílico	1,7 %
			Agua	82. %
			Aceite de brea	18,5 %
			Gases combustibles	18,5 %
			Carbón	63. %
			Acido acético	9. %
			Alcohol metílico	3,4 %
			Acetona	0,3 %
			Acetato de metilo	0,08%
			Carbón de madera de 7000 calorías.	
			Gases.	
Alquitrán				
5 %				
	Aceite pesado de Alquitrán	12,1 %		
	Aguas ácidas	37,9 %		
	Pez.	50 %		
30,7 %	Acido piroleñoso			
36,9 %				
27,4 %				

De 1000 kilos de leña se obtienen:

Acido acético	Kg.	31,370
Alcohol metílico	"	10,730
Acetona	"	0,915
Acetato de metilo	"	0,245
Creosota bruta	"	1,265
Aceites neutros livianos	"	0,211
Aceites neutros pesados	"	0,145
Fenoles superiores	"	2,030
Aceite de brea	"	4,950
Carbón	"	486,000
Gases	"	279,000

-----0-----

RESULTADOS OBTENIDOS CON OTRAS MADERAS.

En Rusia (1), en una destilación donde el 64% de la madera era pino y el resto álamo, se obtuvo del alquitrán el siguiente rendimiento:

Esta madera rinde término medio 3% de alquitrán y este contiene una cantidad de agua que varía del 48% al 55%.

Del alquitrán se separaron los siguientes productos:

Alquitrán anhidro.	Aceites neutros		5 %
	Fenoles	30%	líquidos 6 % sólidos 24 %
	Productos neutros de carácter aromático, altamente polimerizados		48,8%
	Carbón		14 %

"Allen's, Organic Analysis " estudiando dos muestras de alquitrán encuentra los siguientes resultados:

	I	II
Agua	52,8%	32,3%
Aceite pesado de alquitrán hasta 250°	12,6%	15,8%
Pez	30,6%	51,9%

G. Dupont (2) da como resultado del tratamiento del alquitrán de maderas duras , el siguiente:

15 - 20 % Ac. Pirolenoso	Aguas ácidas 25-30 % Creosota 10-15 %
20 - 25 % Aceite pesado	

Los aceites pesados de madera de haya contienen de 10-15 % de creosota; los de las maderas blandas no contienen más de 6-8 %.

(1). Investigation of wood tar . Va. Postovskii and B.G. Peretz. J. Chem. Ind. (Moscow) 5, 625, 8, (1928).

(2) G. Dupont. Distillation du Bois. Paris 1924.

CONCLUSIONES.

Los rendimientos obtenidos en la destilación de la madera de eucaliptus, son normales en lo que se refiere al ácido acético y alcohol metílico del ácido piroleñoso.

Los aceites pesados de alquitrán que contienen un gran porcentaje de fenoles serían aprovechables en la obtención de la creosota con buenas ventajas sobre otros alquitranes como puede verse en los cuadros adjuntos relativos a otras maderas, el aceite pesado de alquitrán de eucaliptus contiene 21% de creosota bruta contra el 10-15 % que contiene el aceite pesado de alquitrán de haya.

En los aceites pesados tenemos además 33,5 % de fenoles líquidos superiores, que junto con los aceites de brea serían materia prima para la elaboración de bakelitas.

En el tratamiento de la brea hemos obtenido una considerable proporción de gases combustibles que en las usinas de carbonización de leña tienen una buena aplicación en la calefacción de los hornos de destilación para lo cual siempre se instalan gasógenos especiales.

Los aceites neutros livianos y pesados que constituyen en total un 5,7 % de los aceites pesados de alquitrán serían motivo de especial estudio para su mejor aprovechamiento; lo mismo diremos de los aceites de brea, que representan una proporción considerable del alquitrán (10%)

Hay que tener en cuenta que la madera que hemos tratado tiene muy poco valor comercial por no ser aplicable en carpintería y ser poco estimada como combustible; en su aprovechamiento industrial en cambio hasta las hojas de este árbol darían la esencia de apreciable valor comercial.

B I B L I O G R A F I A .

- ALLEN Organic Análisis.
- BAUD Chimie Industrielle, Paris 1922.
- G. DUPONT La Destillation du Bois, Paris 1924.
- DUMESNY ET NOYER L'industrie Chimique des Bois, Paris 1905
- KLAR Traite Practique des Emplois Chimique du Bois, 2a. edic. francesa; traduccion del alemán por el Dr. Gautier, Paris 1918.
- M.LEGUIZAMON PONDAL
y F. PELISCH. La destilación de la leña en la República Argentina , (Actas y trabajos del primer congreso nacional de química, Buenos Aires 7 - 17 de julio 1919,) B.A. 1921.
- J.MAGNIN Destilación pirogenada de las maderas argentinas , Buenos Aires 1904.
- Ch. MARILLER La Carbonisation des Bois, Lignites et Turbes, Paris 1924.
- H.MOLINARI Química general y aplicada a la industria, 2a. edición Española; versión por el Dr. J. Estatella, Barcelona , 1922.
- J.POS T Traité d'analyse chimique appliqué aux essais industriels.
- E.THORPE Enciclopedia de Química Industrial. Barcelona 1919-23
- ULLMANN Enzyklopädie der technischen Chemie.
- VILLAVECCHIA. Análisis Químico.
- J.A.YANTORNO La Industria de la Destilación de la Leña y sus Derivados, Buenos Aires , 1933.
- Journal of the Society of Chemical Industry, Londres.
- British Chemical Abstracts , Londres.
- Annales de Chemie et Physique. Paris
- Industrial and Engineering Chemistry , Wáshington.

I N D I C E .

	Pag.
<u>Consideraciones generales sobre la madera y su destilación</u>	1.
Composición química de la madera	1.
La celulosa	1.
La lignina	3.
Las hemicelulosas	3.
Destilación de los constituyentes de la madera	4.
Destilación de la celulosa	4.
Productos de la destilación de la celulosa de algodón y pino	5.
Destilación de la lignina	5.
Destilación de las hemicelulosas	6.
Destilación de las resinas	6.
Destilación de la madera.	8.
Influencia de la presión y de la velocidad de la destilación	9.
Consideraciones generales sobre alquitranes	12.
Alquitrán de madera	13.
Alquitrán de celulosa	13.
Alquitrán de lignina	14.
Alquitrán de resina	14.
Tratamiento de los alquitranes	16.
Tratamiento de los aceites pesados de alquitrán	17.
Extracción de la creosota bruta	17.
Creosota pura	18.
Tratamiento de los aceites ligeros de alquitrán	19.
<u>P A R T E E X P E R I M E N T A L .</u>	
<u>Destilación de la madera de eucaliptus.</u>	
Métodos seguidos y aparato empleado	22.
Marcha de la operación	27.
Rendimientos	28.
Análisis del ácido pirolenoso	29.

Dosaje del ácido acético	29.
Dosaje de la alcohol metílico y la acetona	29.
Dosaje de los éteres en el metileno	32.
Resultado del análisis del ácido piroleñoso.	32.
Análisis del carbón	33.
Análisis del alquitrán	34.
Determinación del agua	34.
Densidad del alquitrán	34.
Carbono libre	34.
Destilación fraccionada del alquitrán	34.
Destilación de la fracción liviana	37.
Destilación fraccionada de los aceites pesados	37.
Análisis de las aguas ácidas	41.
Productos neutros pesados	43.
Tratamiento de la brea	44.
Cuadro de los resultados obtenidos	46- 47 y 48.
Resultados obtenidos con otras maderas	49.
Conclusiones	50.
Bibliografía	51.
Indice	52.