

Tesis de Posgrado

Preparación del ácido oxálico por fusión alcalina del aserrín

Weiss, Luciano

1952

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:

Weiss, Luciano. (1952). Preparación del ácido oxálico por fusión alcalina del aserrín. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0856_Weiss.pdf

Cita tipo Chicago:

Weiss, Luciano. "Preparación del ácido oxálico por fusión alcalina del aserrín". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1952.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0856_Weiss.pdf

PREPARACION DEL ACIDO OXALICO
POR FUSION ALCALINA DEL ASERRIN

trabajo de tesis presentado por
LUCIANO WEISS
para optar al título de Doctor en Química

Mayo de 1952.-

Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

Universidad de Buenos Aires.

TESIS/ 856

Agradezco al Señor Profesor Ing. José M. BADOS,
padrino de esta tesis, por la eficaz colabora-
ción en la realización del presente trabajo.
Además no quiero dejar de expresar mi gratitud
hacia el Señor Profesor Doctor Carlos GINI-LACORTE
quien me permitió utilizar el Laboratorio de Qui-
mica Industrial segundo curso.

P L A N D E T E S I S

1. Introducción. Estudio bibliográfico.
2. Objeto del trabajo.
 - a) tratamiento del aserrín con NaOH y KOH
 - b) tratamiento del aserrín con cal
3. Trabajo experimental; métodos analíticos cualitativos y cuantitativos. Resultados.
4. Interpretación de los resultados y discusión.
5. Obtención de ácido oxálico cristalizado.
6. Proyecto de una planta de preparación de ácido oxálico.
7. Preparación de ácido oxálico por tratamiento del aserrín con cal bajo distintas condiciones.
8. Conclusión.
9. Bibliografía.

---o---

INTRODUCCION

Desde 1776, año en el cual Scheele obtuvo por primera vez ácido oxálico, se han propuesto numerosísimos métodos de preparación de este ácido.

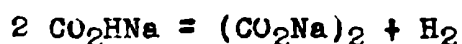
La mayoría de estos métodos son de dos tipos.

Los unos toman como materia prima hidratos de carbono o un material orgánico como el azúcar, el almidón, la dextrina, el aserrín, el salvado, etc. - los otros parten del formiato de sodio.

El método de Scheele, ya mencionado, era del primer tipo; consistía en oxidar un hidrato de carbono con ácido nítrico. Sirvió de base a muchísimas modificaciones y patentes, pero no llegó nunca a ser un método industrial. Entre los métodos del primer tipo - los más importantes - están los que consisten en tratar el material orgánico con un álcali. Sirvieron de base a procedimientos industriales y desde 1856 hasta fines del siglo XIX fueron los únicos métodos prácticos de obtención del ácido oxálico.

Fué Gay-Lussac en 1829 el que estudió por primera vez esta reacción ya mencionada por Vauquelin. Dale en Manchester en la fecha ya señalada, creó la primera fábrica de ácido oxálico.

El segundo tipo de obtención de ácido oxálico es el único empleado actualmente. Ya en 1882 Erlenmeyer, Péligot, Dumas y Staas se interesaron en la reacción:



y desde ese entonces numerosas patentes propusieron métodos de obtención práctica basados en esta reacción. Actualmente todo el ácido oxálico consumido por las industrias de la tintorería, del celuloide, del rayón, de la purificación del glicerol, y de la estearina, de

los explosivos, del cuero, de la curtiembre, de la imprenta, del blanqueo de la paja y de la cera, de la extracción de ciertas tierras raras, etc. es producido por ese procedimiento.

Entre las industrias citadas, hay numerosas de importancia en la República Argentina. No obstante, la totalidad del ácido oxálico consumido en el país - no se pueden obtener datos estadísticos sobre el monto de ese consumo - es importado del exterior. El precio actual es de alrededor de m\$ 4,50. A pesar de que ese precio es muy moderado, no se ha renunciado al método de obtención del ácido oxálico a partir de materiales orgánicos de muy bajo precio como el aserrín y el salvado, que en general no llegan a encontrar un empleo para la totalidad de las existencias, y de los cuales grandes cantidades sirven como combustible.

El primer trabajo de importancia sobre la fusión alcalina del aserrín es el de Thorn (*Journal praktischer Chemie* de 1874, pag. 192) donde ya vemos tratada la acción de la soda cáustica, la potasa cáustica, la importancia de la aeración, la altura del material, del tiempo de calentamiento y de la temperatura de fusión; hay también en ese trabajo un ensayo de mejorar el procedimiento de separación del ácido oxálico.

Encontramos otro trabajo importante en 1924: es el de Walter Qvist (*Acta Academiae Aboensis Math. et Phys.* 3, 1924). En ese trabajo se describen diversas tentativas de mejorar el rendimiento, mezclando con el álcali y el aserrín un material inerte que sirve como diluyente calorífico en el momento cuando se produce la reacción exotérmica de la formación del ácido oxálico.

En la revista *Industrial Engineering Chemistry* se encuentran dos trabajos metódicos: el de Mahood y D.E. Caple

(77, 1910 pag. 651-655) y el de D.F. Othmer y de sus colaboradores (34, 1942 pag. 262-273).

El primero da datos sobre el rendimiento en ácido oxálico según diversos tipos de aserrín y el segundo, además de repetir los trabajos del primero, aclara la naturaleza de la reacción.

Ese trabajo de Othmer y de sus colaboradores propone un método industrial de purificación no solamente del ácido oxálico pero también de los otros productos de la fusión, el ácido acético y el ácido fórmico. Da también una solución práctica interesante para el control de la reacción exotérmica, y afirma que la recuperación de la soda cáustica puede ser casi total en un procedimiento industrial.

El objeto de este trabajo es estudiar - en la medida que lo permiten experiencias hechas en escala de laboratorio - la posibilidad de hacer revivir el viejo método de obtención del ácido oxálico.

El costo del ácido oxálico producido del aserrín por fusión alcalina depende de los factores siguientes:

- a) porcentaje en ácido oxálico en el producto de la fusión
- b) costo de la materia prima
- c) recuperación de la soda cáustica
- d) purificación del ácido oxálico.

El cuarto factor no interesa mayormente pues es común a cualquier método de obtención del ácido oxálico. Se estudiarán solamente los tres primeros factores. Además se tratará de determinar el rendimiento en sales orgánicas obtenible de aserrín de distintas maderas nacionales. Se proyectará en base de los datos obtenidos una planta de fabricación de ácido oxálico.

Una segunda parte de este trabajo será dedicada a ensayos de obtención de ácido oxálico por fusión del aserrín con cal bajo distintas condiciones.

TRABAJO EXPERIMENTAL

Preparación del ácido oxálico por fusión alcalina del aserrín.

Se efectuaron las fusiones en un recipiente metálico de níquel (fondo: 10x7 cms.; altura: 4 cms.) Calentamiento: baño de arena. Agitación: a mano con agitador metálico para evitar sobrecalentamientos que pueden llevar a una carbonización total o parcial. Control de la temperatura: dos termómetros, uno en el baño de arena, otro en la masa que reacciona.

Fusión con KOH, NaOH o con una mezcla de los dos:

Para estas fusiones se mezclaron las soluciones de KOH o NaOH con el aserrín; la masa resultante tiene un color pardo oscuro.

Durante el calentamiento se evapora el agua, la masa empieza a tener un color más claro y toma una consistencia pastosa. Mientras el color cambia hacia el amarillo, la masa pierde su plasticidad, se vuelve seca y quebradiza. El gas desprendido tiene olor fuerte y es combustible. Las llamas producidas al aproximar un Bunsen prendido, son de color azul; se puede sospechar pues la formación de óxido de carbono. Finalmente se produce la fusión de la sustancia color amarillo claro verdoso, fusión que es concomitante con una reacción fuertemente exotérmica. El termómetro de la masa indica un fuerte aumento de temperatura, a pesar de que el termómetro exterior no indica ningún aumento de la temperatura del baño de arena. Se desprenden gases de olor acre que son igualmente combustibles. Si no se interrumpe el calentamiento antes de que esa reacción se produzca, la reacción exotérmica lleva inevitablemente a una carbonización. Si el control ha sido bueno, el color final de

la masa es de un tinte verde oliva.

Análisis del producto de la fusión

Se toma la masa en unos 200 cm³ de agua, se calienta para favorecer la disolución del material, se enfría y se lleva, en un matraz aforado, a 250 cm³. La solución, ligeramente viscosa es de color marrón oscuro, pero, por una mayor dilución, ese color pasa a anaranjado y luego a amarillo. Esta coloración se debe a las huminas formadas durante la fusión alcalina. En el caso de fusiones incompletas queda material leñoso sin atacar y es necesario filtrarlo por Büchner. El olor de la solución es levemente aromático y parecido al de la vainilla. Según Heuser y Herrmann (Cellulose Chemistry) y Wise (Wood Chemistry, pag. 328) se forma en la fusión de la madera de pino spruce, un 6% de ácido protocatéquico además de 0,7% de catecol. El origen de estas sustancias es evidentemente la lignina contenida en la madera. Al hervir, esta solución forma espuma abundante, sospechándose la presencia de un jabón de sodio. Othmer, Jacobs y Pabst aislaron un ácido graso y determinaron sus constantes.

Un análisis cualitativo indica la presencia de ácido oxálico (separación como oxalato de calcio y caracterización por la decoloración del permanganato de potasio, por la coloración amarilla con fosfato ferroso en ácido fosfórico en solución tibia. Otra reacción muy sensible es la recomendada por R. Fabre en sus "Leçons de toxicologie").

Los ácidos acético y fórmico son volátiles y su acidez puede ser determinada en la solución destilada. El acético se caracteriza por su olor, mientras que el ácido fórmico es destruido por el óxido mercurico.

Además de estos productos de la fusión, hay un

remanente de álcali sin emplear, aparte del carbonato de sodio formado por el calentamiento del álcali en presencia del gas carbónico del aire y del producido en la reacción.

Análisis cuantitativo: para determinar el ácido oxálico, se toman muestras de 10 cms³ y se decolora con carbón activado en medio ligeramente acético. Es necesaria la decoloración pues las huminas coprecipitan como sales de calcio junto con el oxalato de calcio. La decoloración en el medio alcalino inicial es muy lenta y hace falta emplear grandes cantidades de carbón activado, mientras que en medio ácido es rápida y total. Se alcaliniza con amoníaco 1-1 (papel de tornasol) y se precipita el oxalato de calcio. Se determina el ácido oxálico con MnO_4K $\frac{\text{N}}{10}$. Se expresa el resultado del análisis en $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ % de aserrín seco (en estufa de 105° C).

El ácido acético se determina destilándolo junto con el ácido fórmico. A ese fin se toman 50 cm³ de los 250 cm³ del matraz aforado, se llevan a un balón de destilación de 250 cm³ (provisto de bulbo de Kjeldhal, refrigerante y vasito de decantación). Se agregan por el vasito de decantación, 15 cm³ de ácido fosfórico al 85% y se destila hasta que en el balón no quedan más que 50 cm³. Se agrega agua y se sigue destilando a volumen constante hasta recoger unos 300 cm³ de líquido. Se lleva a volumen (500 cm³) y se determina con NaOH $\frac{\text{N}}{10}$ y fenolftaleína la acidez total de una porción alícuota (50 cm³). Se expresa lo titulado como acidez total (calculada como ácido acético) % de aserrín seco. Utros 50 cm³ son calentados con óxido mercuríco durante 3 horas sobre baño de agua. El óxido mercuríco destruye el ácido fórmico y la acidez debida al ácido acético solamente es determinada por acidimetría. Se expresa el resultado como acidez acética % de aserrín seco.

Determinación del álcali y del carbonato: la técnica recomendada por Uthmer para el análisis total es:

- a) disolver la masa sólida proveniente de la fusión de 5 grs. de aserrín seco en unos 200 cm³ de agua caliente. Decolorar con carbón activado y llevar a 250 cm³ en un matraz aforado.
- b) Determinar sobre una porción alicuota el ion carbonato y el ion oxalato precipitándolos como carbonato y oxalato de calcio. Filtrar por Gooch. Lavar el Gooch que contiene el precipitado y determinar por gravimetría CaO después de calcinar al rojo oscuro.
- c) Repetir la precipitación y disolver el oxalato de calcio formado en solución sulfúrica. Determinar el ácido oxálico formado por permanganimetría. De b) y c) sale el porcentaje de ácido oxálico y carbónico.
- d) Determinar por volumetría el álcali y la mitad del carbonato titulando con ácido clorhídrico y usando fenolftaleína como indicador. Como el porcentaje de ácido carbónico presente es conocido de b) y c), sale el valor del álcali.
- e) Determinar ácido acético y fórmico por destilación y titular con NaOH usando fenolftaleína como indicador. Descomponer el ácido fórmico con óxido mercurico y titular la acidez volátil remanente.

No se pudo aplicar este método de análisis ya que el carbón activado no permitía una decoloración rápida. A causa de la calidad no adecuada del carbón no se llegaba a la decoloración más que después de varias horas de tratamiento a 70° C. En estas condiciones se forma una nueva cantidad de carbonato y lo que se analiza en definitiva no es la mezcla resultante de la fusión sino otra donde, a causa del prolongado calentamiento de la solución alcalina, disminuye el porcentaje de álcali libre y aumenta el porcentaje de álcali como carbonato. No obstante se hizo una serie de determinaciones del ácido oxálico por este método y se llegó a resultados que fueron confirmados por los encontrados por el método personal. (Método de decoloración con carbón activado en medio acético).

Otro método hubiera sido: decolorar rápidamente

y parcialmente con carbón activado y analizar la solución anaranjada. Infelizmente junto con el carbonato y el oxalato de calcio precipitan huminas que son luego redisueltas por el ácido sulfúrico. Así que lo que se determina por permanganimetría no es solamente el ácido oxálico, pero también huminas. (Efectivamente la solución sulfúrica levemente amarilla pasa a incolora después de la permanganimetría, lo que indica que las huminas han sido destruidas por oxidación.)

En definitiva se adoptó el siguiente método de análisis:

- 1) se determina ácido oxálico, ácido fórmico y ácido acético como ya visto.
Sea Na_{ox} , Na_{ac} , Na_f los equivalentes de sodio como oxalato, acetato y formiato.
- 2) Se procede a una decoloración rápida en el medio alcalino original y se determina el álcali y la mitad del carbonato como en d) del método descrito en la pag. anterior. El leve color anaranjado no molesta mayormente en la titulación. Sea Na_{OH} el sodio como hidróxido de sodio y Na_c el sodio como carbonato y sea $a = Na_{OH} + 1/2 Na_c$ el valor determinado por volumetría.

De 1) y 2) salen las dos siguientes ecuaciones con dos incógnitas:

$$A = Na_{ox} + Na_{ac} + Na_f + Na_c + Na_{OH}$$

$$a = Na_{OH} + 1/2 Na_c$$

donde A representa el sodio total empleado en la fusión como hidróxido de sodio.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

Se trabajó con aserrín de pino pasado por tamis de malla 20 secado en una estufa de 105° C.

Fusiones con NaOH:

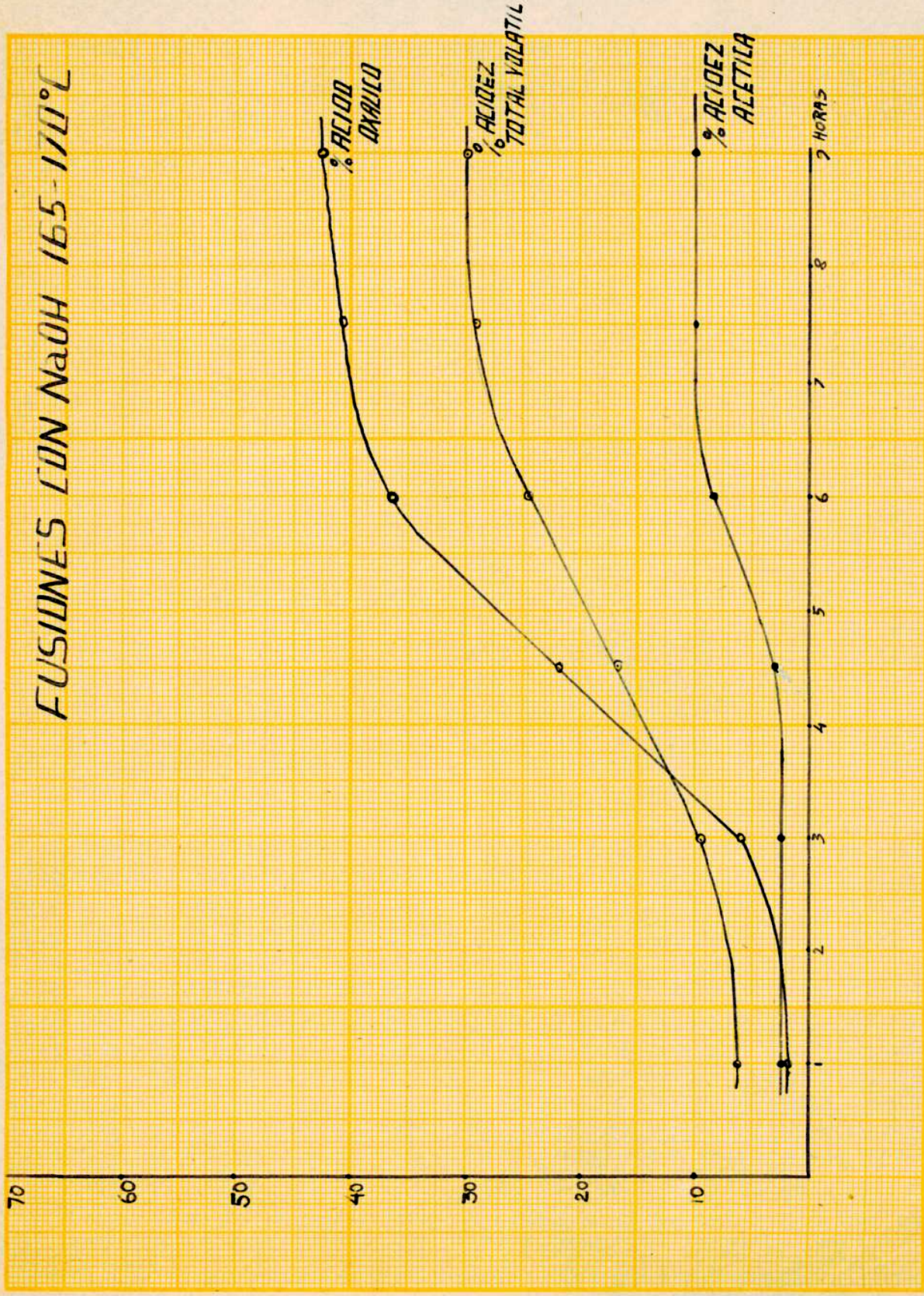
5 grs. de aserrín; relación aserrín-álcali: 3-1, se agregó el álcali en solución al 50%. Altura aproximada de la masa calentada: 1 cm.

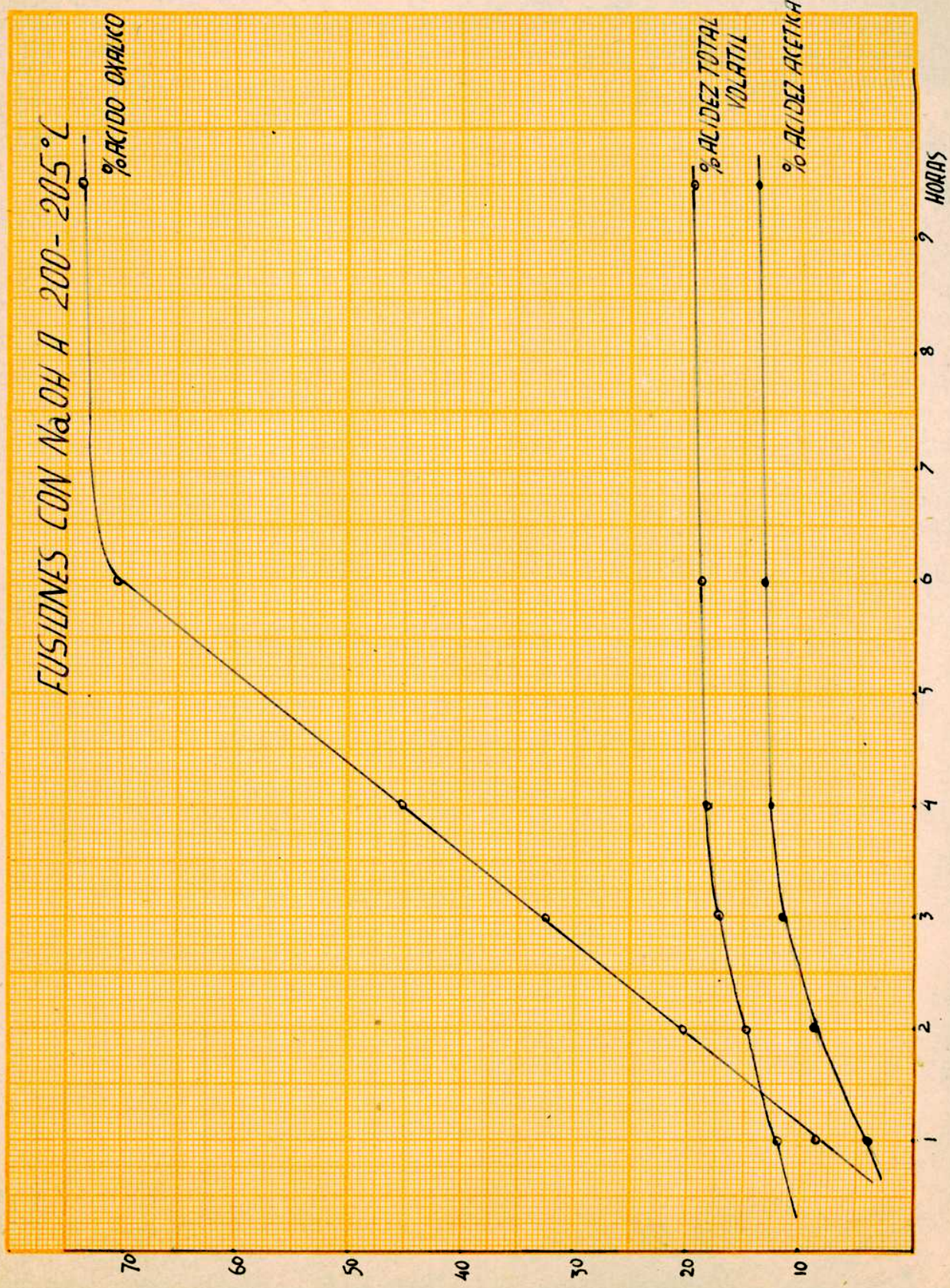
tiempo (horas)	T° C	% ac.oxálico	acidez total % (calculada como ac.acético)	acidez acética %	
(1)	1	165-170	2,0	6,5	2,4
	3	"	6,6	9,2	3,3
	4,5	"	21,7	17,0	4,1
	6	"	36,5	24,5	8,6
	7,5	"	40,5	26,2	9,5
	9	"	42,3	28,0	9,6
(2)	1	200-205	9,2	12,1	4,5
	2	"	20,2	15,3	9,3
	3	"	34,0	17,0	11,5
	4	"	45,2	17,5	12,4
	6	"	70,1	18,0	13,1
	9	"	73,0	19,2	14,2
(3)	1	225-230	45,1	20,1	8,5
	1,5	"	54,2	20,5	10,0
	2	"	62,3	21,0	10,2
	2,5	"	64,2	20,2	11,3
	3	"	67,1	18,5	12,1
	3,5	"	66,1'69,3'67,2'	--	--
	4	"	50,8'64,5'62,3	--	--

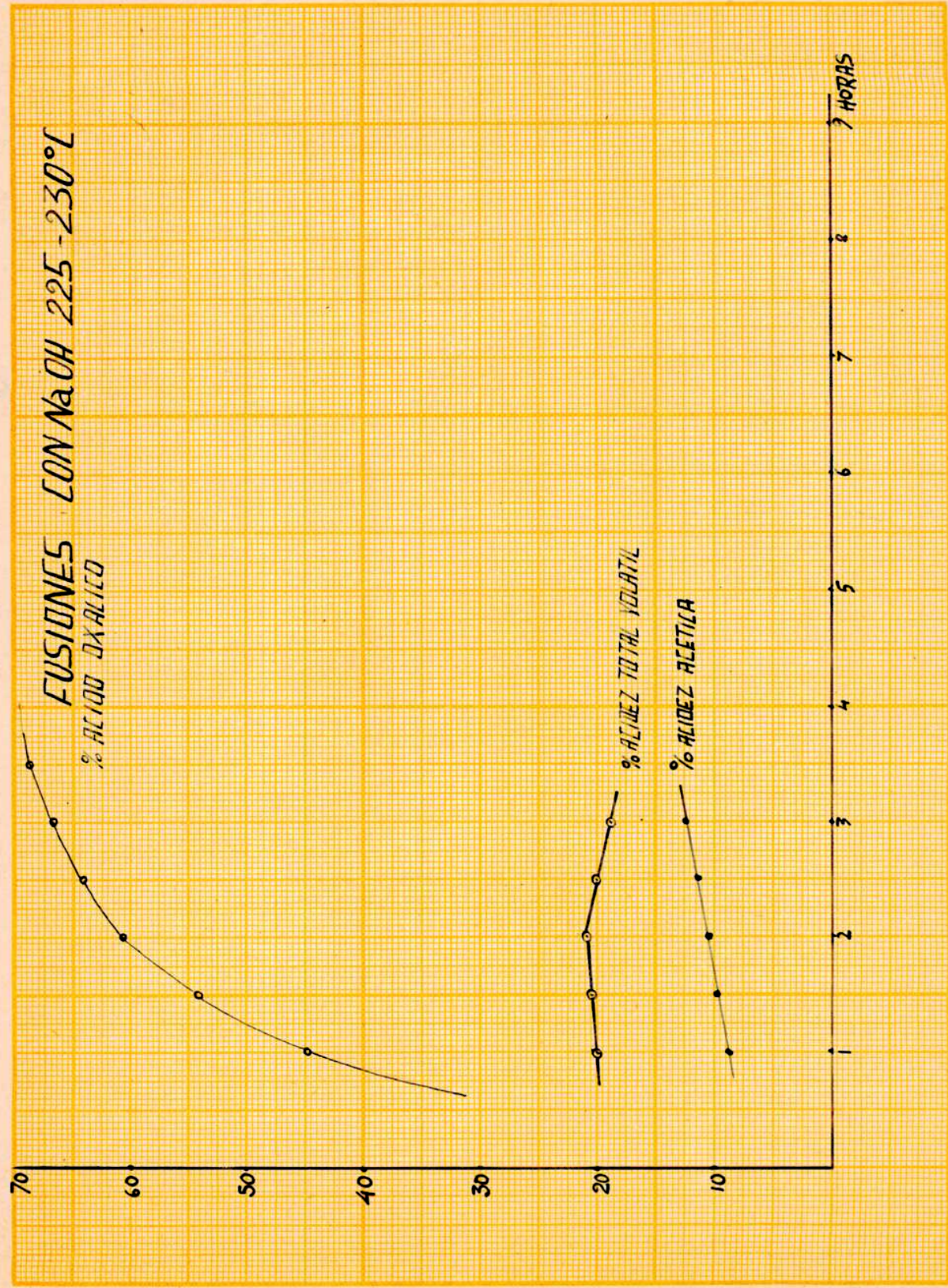
Cuadros (1), (2) y (3): variación del rendimiento con el tiempo y la temperatura de la fusión. Ver gráfico (A), (B) y (C).

Los resultados que figuran en los cuadros (1) a (14) son promedios de dos a tres determinaciones; la variación en los resultados es generalmente de 1-3% y en ningún caso pasa de 5%. Los resultados marcados con ' son dispares, pues corresponden a fusiones que no han podido ser perfectamente controladas: hubo carbonización más o menos importantes

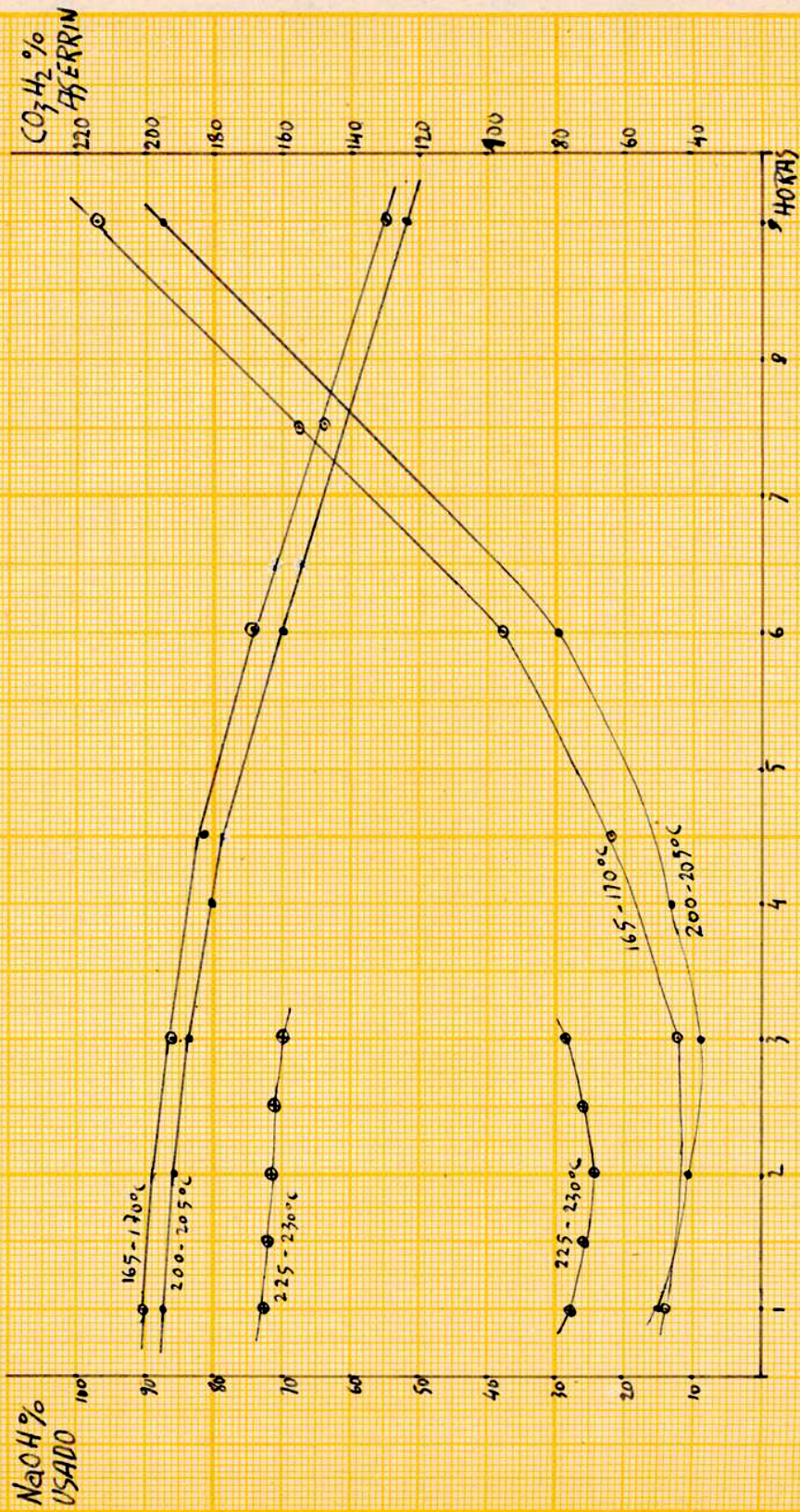
FUSIONES CON NaOH 165-170°C







NaOH% DEL USADO - TIEMPO DE CALENTAMIENTO
CO₂H₂ FORMADO - TIEMPO DE CALENTAMIENTO



	tiempo (horas)	T° C	NaOH % del usado	CO ₃ H ₂ ' % aserrín
(4)	1	165-170	90,1	47,0
	3	"	86,0	42,1
	4,5	"	79,8	60,0
	6	"	70,0	95,0
	7,5	"	63,0	155,1
	9	"	45,2	207,3
(5)	1	200-205	88,0	47,4
	2	"	86,1	42,1
	3	"	83,9	37,1
	4	"	79,0	40,0
	6	"	67,5	82,3
	9	"	43,0	198,2
(6)	1	225-230	73,2	77,6
	1,5	"	72,5	70,2
	2	"	71,5	67,0
	2,5	"	70,4	72,4
	3	"	69,2	76,7
	3,5	"	--	--
	4	"	--	--

Cuadros (4), (5) y (6): variación del contenido en NaOH de la mezcla (% de NaOH usado) y en CO₃H₂ (% de aserrín seco) con el tiempo y con la temperatura de fusión. Ver gráfico (D). Los valores correspondientes al CO₃H₂ (marcados con ') son valores calculados.

Se han efectuado varias fusiones a 240°C.

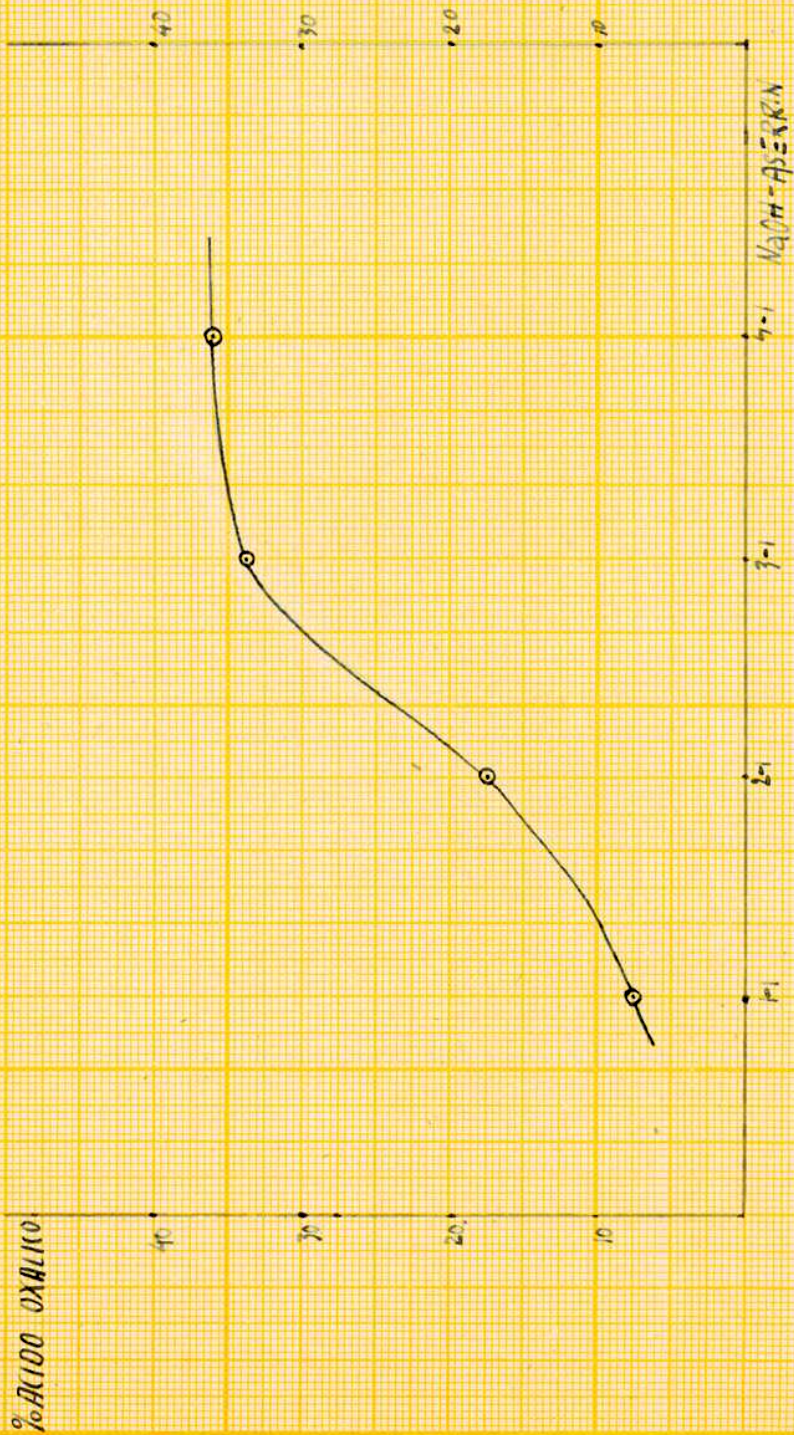
Tiempo (minutos)	% ácido oxálico
30	45,2
45	60,1-65
60	19

Cuadro (7)

Variación del rendimiento con la relación NaOH-aserrín.

Temperatura 200° C; tiempo de calentamiento 3 horas. NaOH en solución al 50%.

FUSIONES CON DISTINTAS CANTIDADES DE NaOH



NaOH-aserrín	% ácido oxálico
1 - 1	7,1
2 - 1	17,3
3 - 1	34,0
4 - 1	35,6

Cuadro (8). Ver gráfico (E)

Variación del rendimiento con la altura del material calentado.

Se efectuaron fusiones en el mismo recipiente pero con 10 grs. de muestra. Altura aproximada de la masa: 2cm. Temperatura de calefacción 200-205° C. Relación aserrín-álcali: 3-1. NaOH en soluc. al 50%.

tiempo	% ácido oxálico
1 hora	12,3
2 "	19,0
3 "	33,1
6 "	68,2

Cuadro (9)

En el cuadro (10) se ven los resultados obtenidos en fusiones con 15 grs. de aserrín; altura aproximada: 3 cms. Temperatura de calefacción: 200-205° C.

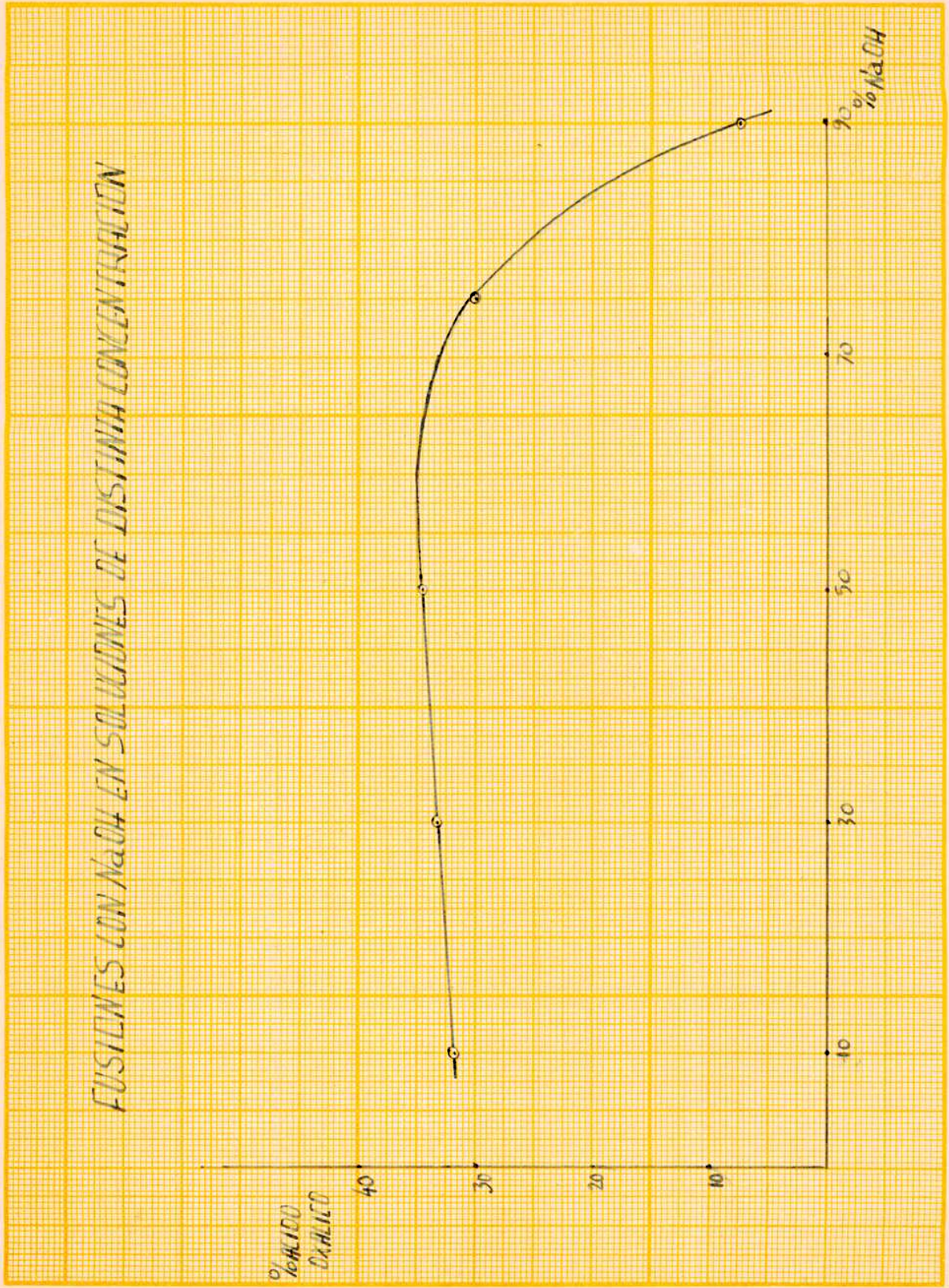
tiempo	% ácido oxálico
1 hora	11,8
2 "	18,9
3 "	33,0
6 "	67,0

Cuadro (10)

Variación del rendimiento con la concentración de la solución de álcali empleada.

Temperatura de fusión: 200-205° C. Relación álcali-aserrín: 3-1. NaOH en solución al 50%. Tiempo de calefacción: 3 horas. Ver resul-

FUSILINES CON NaOH EN SOLUCIONES DE DISTINTA CONCENTRACION



tado en el Cuadro (11) y en el gráfico (F).

Conc. sol. NaOH	% ácido oxálico
10%	32,3
30%	32,8
50%	34,0
75%	30,1
90%	7,0

Cuadro (11). Ver gráfico (F)

Rendimiento según las distintas maderas empleadas.

Fusiones a 200-205° C; álcali-aserrín: 3-1; solución de NaOH al 50%.

aserrín de:	ácido oxálico	acidez total	ácido acético
pino (<i>pinus palustris</i>)	34,0%	17	11,5
cedro (<i>libocedrus decurrens</i>)	33,2%	18,3	12,0
incienso (<i>chamaecyparis nootkatensis</i>)	30,8%	19,0	13,1

Cuadro (12)

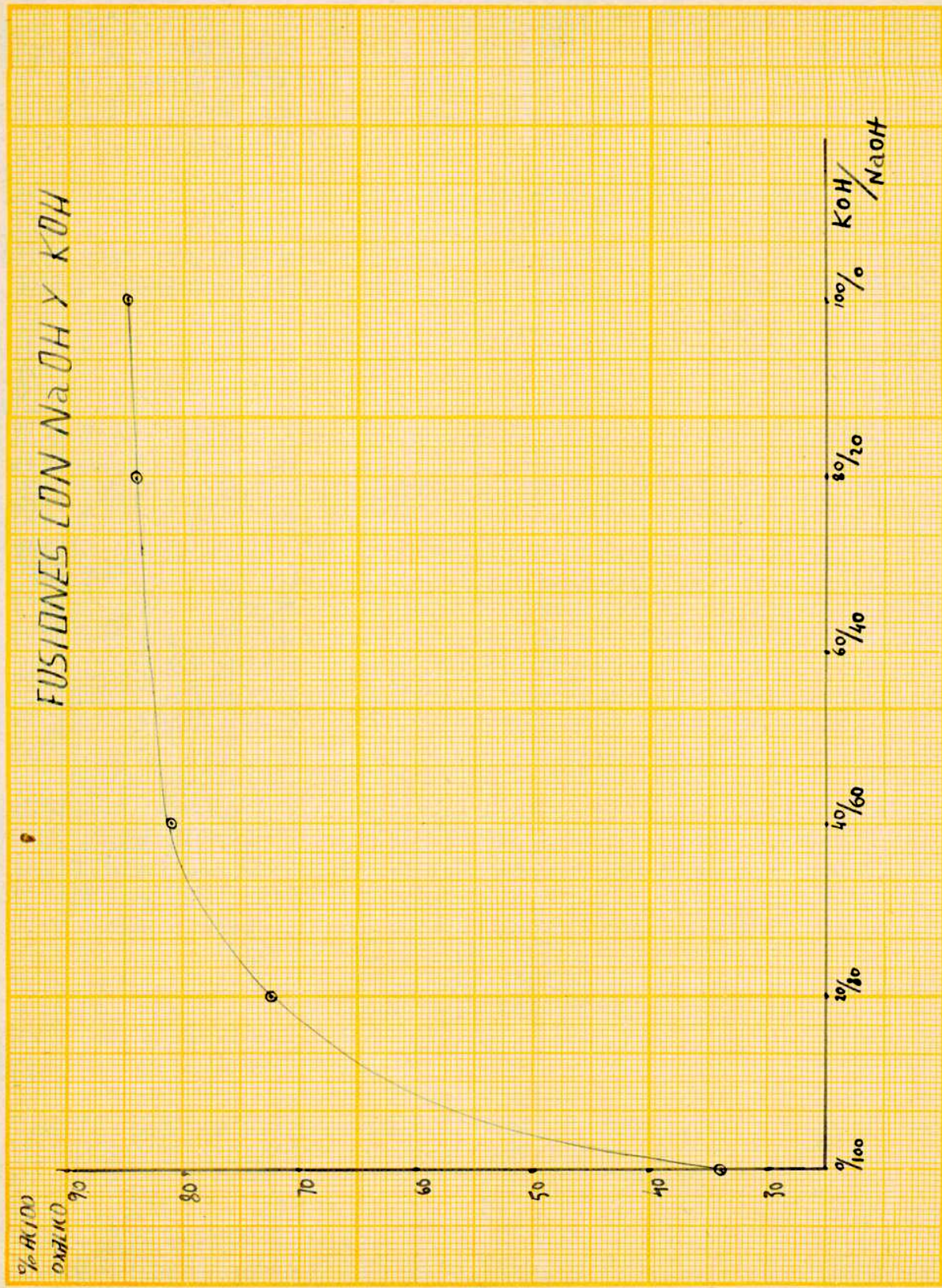
Variación del rendimiento con la variación de la relación $\frac{KOH}{NaOH}$

Fusiones en capas de 1 cm; relación álcali-aserrín: 3-1. Solución alcalina al 50%.

$\frac{KOH}{NaOH}$	T° C	% ácido oxálico
$\frac{0}{100}$	195-200	34,0
$\frac{20}{80}$	195-200	72,5
$\frac{40}{60}$	200-205	81,1
$\frac{80}{20}$	200-205	84,0
$\frac{100}{10}$	200-205	84,5

SOL DE MAYO: Hecho el depósito legal

Nº. 1 G.



Fusiones en presencia de un diluyente: arena de grano fino.

Se efectuaron las siguientes fusiones con 5 grs. de aserrín en presencia de 10 grs. de arena. Temperatura: 230° C. Relación aserrín-álcali: 1-3. Solución de NaOH al 50%.

tiempo	% ácido oxálico
2 horas	62,8%
3 "	75%
4 "	76

Cuadro (14)

Fusiones en presencia de un oxidante (NO₃K)

El NO₃K baja sensiblemente el punto de fusión de la mezcla en operación. Se hicieron las fusiones con la mezcla siguiente: 5 grs. aserrín, 15 grs. NaOH (en solución al 50%), 1,5 grs. NO₃K. Temperatura 200-205°C.

tiempo	% ácido oxálico
2 horas	21,5
3 "	35,8
4 "	47,2

Cuadro (15)

---0---

INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS Y DISCUSION

El mecanismo exacto de la formación de ácidos orgánicos a partir del aserrín de madera, no es conocido todavía, como tampoco lo es el de la descomposición de los hidratos de carbono por calentamiento en solución alcalina. Lo que se puede afirmar es que no todo el ácido oxálico proviene de la celulosa. Efectivamente se formó algo de ácido oxálico en la fusión alcalina de la lignina en una atmósfera de oxígeno. Según Wise Wood Chemistry, pag. 528 una parte de lignina calentada con 10 partes de KOH a 240-290°C durante una hora, permite la formación de un 20% de ácido oxálico, 16-19% de ácido protocatéutico y un 2-4% de catecol; según Heuser y Herrmann, Cellulose Chemistry 5, 1 (1924) la fusión de la madera de pino spruce en recipiente de níquel permite la formación de los siguientes productos: Acido Oxálico: 65% - Acido Protocatéutico: 6% - Catecol 0,7% - Acido Acético 18% - Acido Fórmico 1%. Estos datos valen para fusiones hechas en atmósfera de aire. Las mismas experiencias efectuadas en atmósfera de hidrógeno dan los siguientes resultados: Acido Oxálico 60% - Acido Protocatéutico 7% - Catecol 0,6% - Acido Acético 16% - Acido Fórmico 1%. Se explica el porcentaje menor de ácido oxálico y acético formado en atmósfera de hidrógeno por el hecho de que estos ácidos no se producen de la lignina en estas condiciones. Es de notar que el porcentaje de ácido oxálico formado durante la fusión alcalina de la celulosa pura, no varía según la atmósfera gaseosa predominante.

Independientemente de las experiencias se pueden hacer las siguientes hipótesis: Durante la primera fase del calentamiento, cuando todavía hay un exceso de agua, se produce una hidrólisis durante la cual desaparece la textura leñosa del material. Los productos, mientras se van formando, se oxidan y se fragmentan.

En esta fase inicial, donde predomina la hidrólisis, no hay un desprendimiento fuerte de calor.

A medida que se forman las sales orgánicas, baja el punto de fusión de la mezcla y a partir de un cierto porcentaje, la masa cambia de consistencia y se vuelve pastosa. Cuando la formación de sales es más rápida, se produce un brusco descenso del punto de fusión, un gran desprendimiento de calor, un aumento de temperatura de la masa y ocurre la fusión.

Se puede suponer que la mayor parte de las sales se ha formado en esas dos primeras fases. En una tercera se completa la oxidación y ocurren reacciones terciarias como la transformación de ácido fórmico en ácido oxálico si la temperatura es bastante alta. Un calentamiento demasiado fuerte lleva a la carbonización de las sales. Como durante todo el calentamiento, tiene que seguir en esta última fase la formación de carbonatos a partir del álcali y del anhídrido carbónico del aire o de aquél formado durante la reacción.

Las experiencias hechas confirman que es necesario un mínimo de agua en la primera parte del calentamiento. (Ver cuadro(F)). Los rendimientos son sensiblemente los mismos para concentraciones en álcali hasta 70%. Apartir de esa concentración no se puede evitar la carbonización del material. Las experiencias revelan además que, a partir de la reacción exotérmica no se produce más ácido oxálico en cantidad apreciable. El Gráfico (A) no muestra ninguna "meseta" en la curva % ácido oxálico - tiempo de calentamiento, pues a la temperatura de 170°C no se produce fusión. El Gráfico (B) es distinto y confirma que después de la fusión (a las 6 horas) la curva indica una meseta. El Gráfico (C) muestra un dato interesante: mientras la acidez acética sigue aumentando, la acidez total volátil baja. La interpretación es que se produce una disminución del porcentaje del ácido fórmico contenido en la mezcla.

La curva no llega a una meseta pues a esa temperatura es difícil controlar la fusión y según la operación se han obtenido datos dispares después de las tres horas y media de tratamiento.

Es de notar que si la agitación no es eficiente, se puede producir la reacción exotérmica mucho más rápidamente que en una operación llevada en las mismas condiciones físicas pero con agitación distinta. Un indicio seguro del adelanto de la reacción no es ni el tiempo, ni la temperatura de calentamiento, pero el aspecto físico de la masa: el color y la consistencia. Se han analizado distintas muestras de la masa en tratamiento y se ha llegado a establecer la siguiente clasificación:

	<u>ácido oxálico</u>
masa de color marrón oscuro, húmeda, con partículas leñosas bien visibles	0-10%
masa pastosa, marrón claro hasta amarillo	10-25%
masa formada por partículas duras y secas de color amarillo	25-35%
masa fluida, amarillo claro verdosa (al principio de la reacción exotérmica)	45%
masa fluida, color verde oliva tirando al amarillo (al final de la reacción exotérmica)	70-75%
masa seca, de color ocre o marrón	10-20%
masa negra	0-10%

Los gráficos que dan el rendimiento en función de la temperatura y del tiempo, así como los otros presentados en este trabajo, no tienen más que un valor relativo: de curiosidad de laboratorio. En la práctica, para obtener una mezcla conteniendo un porcentaje dado de ácido oxálico, no se tendría que calentar la mezcla tanto tiempo a tal temperatura; bastaría llevarla a la consistencia física correspondiente al porcentaje requerido.

Una confirmación de este criterio es la expe-

riencia siguiente: se han efectuado fusiones sin control de temperatura (calentamiento energético). Después de poco tiempo tuvo lugar una reacción violenta resultando una parte del material sobrecalentado y quemado. Se pudo no obstante seleccionar muestras de distinto color que fueron pesadas y analizadas; los datos correspondieron a los del cuadro presentado en la página anterior.

Las experiencias hechas revelan también que se pueden obtener rendimientos muy altos si se usa, mezclado con el aserrín y el álcali, algún diluyente calorífico. Este procedimiento no resulta forzosamente económico en la industria. Los rendimientos altos son compensados no solamente por la complicación del proceso, pero también por el aumento de la cantidad de combustible necesario.

La solución encontrada por Othmer y discípulos parece la mejor: utilización de un aparato de fusión que permite un control adecuado del calentamiento donde se sigue la operación hasta alcanzar el aspecto físico deseado. En este aparato factores como el espesor de la capa calentada ya no tienen más ninguna importancia.

---o---

OBTENCION DE ACIDO OXALICO CRISTALIZADO

Antes de efectuar fusiones con cantidades mayores de aserrín, se hicieron diversos ensayos en la misma escala como precedentemente en la investigación de los rendimientos de ácido oxálico obtenido en distintas condiciones de fusión.

El producto de la fusión de 5 grs. de aserrín de pino pasado por tamiz de malla 20 con 15 grs. de NaOH en solución al 50% de color característico amarillo-verde-oliva y de consistencia dura, se disolvió en agua caliente. El volumen necesario fué de unos 225-250 mls.

Los constituyentes de esta solución son:

- oxalato de sodio
- acetato de sodio
- formiato de sodio
- carbonato de sodio
- NaOH

y finalmente materias húmicas que colorean en marrón oscuro la solución y que en solución diluida toman un color anaranjado. Además, los componentes aromáticos extraíbles con éter: ácido protocatéquico y catechol.

Por filtración por Büchner de esta solución alcalina se pudo separar el humus no soluble como materia de color marrón y de consistencia viscosa.

Considerando el cuadro de las distintas solubilidades de las sales de sodio, se puede ver cual es el camino a seguir para su separación.

	0° C.	20° C.	100° C.
oxalato de sodio		3,7	6,33
acetato de sodio	119		170,15
formiato de sodio	44	97,2	160
carbonato de sodio	7,1		45,5

Las solubilidades están dadas en grs. por 100 mls. de agua.

Se ve que el oxalato de sodio es relativamente poco soluble en agua. Según lo recomendado por Thorn (Journ. Prakt. Chemie, pag. 192, 1874) se concentró esta solución hasta 38° Bé. Se obtuvo por enfriamiento, una masa cristalina, pegajosa, sucia y de color marrón oscuro. Esta masa es muy difícil de filtrar por Büchner y se tuvo que recurrir a un tratamiento de la solución con carbón activado de dos horas, y a una temperatura próxima a la de ebullición. Para llegar a un líquido no viscoso y de color anaranjado claro, hubo que emplear cantidades de carbón cuyo peso equivalía el de la masa fundida en la solución.

Concentrando la solución decolorada y liberada del material húmico hasta 38° Bé y enfriando se obtuvo esta vez una masa cristalina, casi incolora y muy fácil de filtrar.

Se hicieron también otros ensayos de decoloración en distintos medios y se comprobó que en medio ácido el carbón activado era mucho más eficiente independientemente del ácido utilizado. En un medio ácido y en frío separan las huminas bajo la forma de un precipitado gelatinoso y la solución filtrada tiene un color levemente anaranjado, que no puede ser eliminado por la acidificación del medio; en cambio la acción combinada del carbón activado y de la acidez es sumamente rápida y eficiente ya en frío.

Este método de decoloración no tiene más que un interés analítico, ya que en un proceso industrial no se puede tratar de efectuar la decoloración en medio ácido, pues de esta manera se perdería el álcali excedente de la fusión que tiene que ser devuelto al ciclo para las fusiones subsiguientes.

El carbón activado tiene un precio bastante

elevado, pero su utilización simplifica considerablemente el proceso. Además se comprobó que el carbón puede ser reactivado por lo menos parcialmente por ebullición con agua. Se utilizó hasta 4 a 5 veces la misma cantidad de carbón, obteniéndose con el mismo buenas decoloraciones.

Se ha efectuado seguidamente una fusión con 100 grs. de aserrín de pino y 300 grs. de soda cáustica en solución al 50%. Se ha utilizado un recipiente metálico esmaltado de 12 cms. de altura y de radios de 25 y 35 cms. menor y mayor respectivamente (una palangana). El calentamiento ha sido efectuado a fuego directo con la llama chica de un mechero triple.

Después de dos horas y media de calentamiento y agitación intensa para evitar sobrecalentamientos y carbonización, se obtuvo una masa fundida de color amarillo claro verdoso. Todo ocurrió como en las fusiones con 5 grs. de aserrín; la masa tomó sucesivamente los mismos colores y durante la fusión se vió desaparecer la naturaleza leñosa del aserrín. Solamente una muy pequeña porción, habiendo sufrido un calentamiento demasiado enérgico, tomó un color más oscuro. Habiéndose terminado la fusión, se observó que la palangana sufrió de la acción del álcali concentrado.

Se disolvió el producto en 4,5 litros de agua hirviente y se filtró el humus por Büchner. La densidad de esa solución era de 10° Bé. Seguidamente se efectuó la decoloración a 80-90° C. obteniéndose una solución anaranjada. Se emplearon unos 350 grs. de carbón activado en esta decoloración.

Se concentró a 38° Bé (P.E. = 126° C.), se enfrió y la masa cristalina de color muy ligeramente amarillento que se formó, fué filtrada por Büchner. El filtrado (A) contiene soda cáustica, acetato, carbonato y formiato de sodio. Los cristales son

principalmente de oxalato de sodio, pero contienen también las otras sales orgánicas formadas; retienen además una cierta cantidad de álcali.

Se redisolviéron estos cristales en agua caliente. La solución conservó un color ligeramente anaranjado. Se procedió seguidamente a precipitar el oxalato de calcio. Se utilizó en esta operación lechada de cal, verificándose la totalidad de la precipitación tomando pequeñas muestras, filtrando y acidificando con acético, alcalinizando muy ligeramente con amoníaco y tratando con cloruro de calcio.

Se calentó cerca del punto de ebullición el líquido y el precipitado durante una hora y seguidamente se filtró por Büchner. El filtrado (B) contiene álcali y una cierta cantidad de acetato y formiato de calcio.

Evaporando las soluciones (A) y (B) cristalizan el acetato y el formiato de sodio y la solución alcalina remanente, después de ser concentrada sirve para una nueva fusión.

Se lavó el oxalato de calcio para eliminar impurezas y los lavados fueron agregados a las soluciones (A) y (B).

Se suspendió el oxalato de calcio en agua y se agregó un exceso de ácido sulfúrico (3 veces la cantidad necesaria). Ese exceso es necesario para liberar totalmente el ácido oxálico. Hace falta notar que la constante de disociación secundaria del ácido sulfúrico es 2×10^{-2} mientras que la constante de disociación primaria del ácido oxálico es $3,8 \times 10^{-2}$.

Se agitó el líquido espesado por la formación de sulfato de calcio, durante 90 minutos a 70° C ya que a temperaturas mayores el ácido oxálico en solución sulfúrica se descompone. Se dejó sedimentar el sulfato de calcio y se filtró por Büchner.

El filtrado apenas amarillento fué decolorado con una muy pequeña cantidad de carbón activado. (Decoloración en medio ácido). Se concentró hasta 15° Bé, se filtró el sulfato de calcio nuevamente precipitado y se siguió la concentración del líquido perfectamente incoloro hasta 30° Bé. Esta vez cristalizó ácido oxálico libre de cualquier coloración. Se lo secó a 40° C para evitar eflorescencias y se pesó.

Los 22,50 grs. obtenidos, analizados por permanganimetría mostraron tener una pureza de 98,7%. Este rendimiento relativamente bajo es debido al hecho de que un porcentaje alto de ácido oxálico quedó disuelto en la solución sulfúrica. Una concentración más alta no puede llevar más que a la destrucción por carbonización del ácido oxálico. En un procedimiento industrial, la solución sulfúrica liberada de los cristales es reemplada en un nuevo ciclo.

---o---

PROYECTO DE UNA PLANTA DE PREPARACION DE ACIDO OXALICO

1) Fusión de la mezcla aserrín-soda cáustica.

Para proyectar un recipiente para esta fusión, hay que considerar la conveniencia de una buena aeración, de una buena agitación, de un calentamiento uniforme y sobre todo de un buen control de la operación, ya que hay que cesar el calentamiento en cuanto se produce la reacción exotérmica. Buenos rendimientos no pueden ser alcanzados más que en fusiones donde toda la masa ha sido fundida y donde se ha llegado al color característico. Eso no puede ser obtenido fácilmente en los recipientes comunes, cilíndricos y con agitador de eje vertical donde una parte del material puede empezar a fundir y tomar por sobre-calentamiento un color más oscuro - lo que indica carbonización y descomposición del ácido oxálico formado - mientras otra parte del material puede no haber fundido todavía.

Es evidente pues la conveniencia de un aparato de fusión donde cada una de las porciones de la masa en tratamiento reciba un calentamiento adecuado. El aparato proyectado por Othmer, Jacobs y Pabst (Ind. Ing.Chem. 34, 268-273, 1942), permite un control adecuado y presenta además la ventaja de ser continuo.

Este aparato de fusión consiste en una batea de acero de 6 metros de largo, 17,5 cms. de ancho y de una altura de 20 cms. Es en realidad un transportador a tornillo standard modificado.

El transporte hacia adelante de la masa a fundir es asegurado por 40 paletas de acero fijadas a un eje rotatorio y colocadas de tal manera que el conjunto forma una hélice sin fin.

desmultiplicador. La velocidad apropiada es de 7 r.p.m.

La batea de fusión es calentada por unos quemadores a gas colocados debajo del aparato y a 13 cms. del fondo (puede ser un tubo perforado). Dos pantallas metálicas laterales permiten un calentamiento lateral uniforme.

Como la fusión ocurre en los últimos 3 metros, se ha dividido el tubo con quemadores de esta última parte en distintas secciones de control individual.

Se instala la unidad de tal manera que esté inclinada ligeramente hacia la extremidad de descarga.

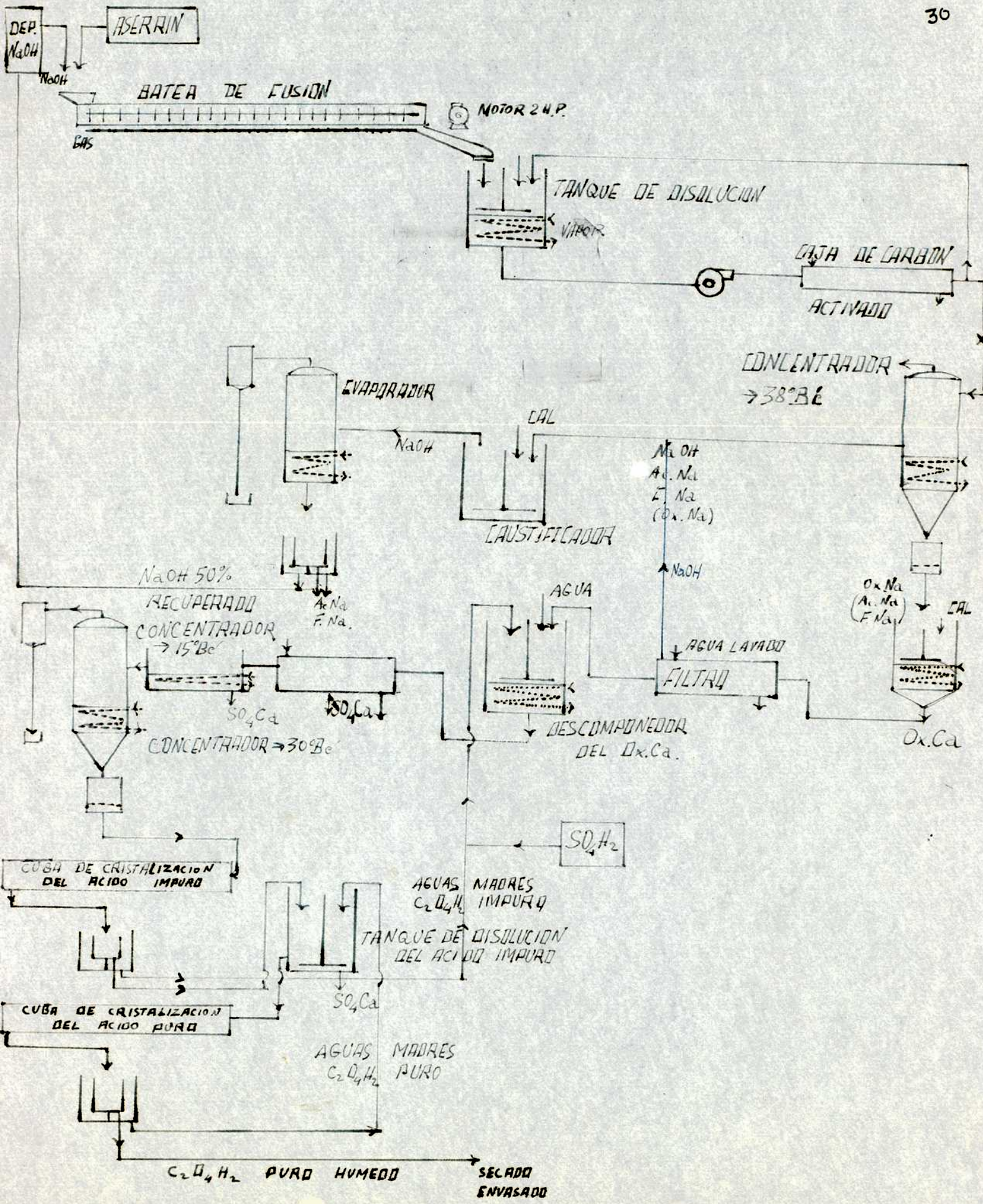
El material fundido es retirado a través de un orificio de 7,5 cms. situado en el fondo de la extremidad de la batea.

0,08-0,16 m³ de gas son necesarios para descomponer 0,45 Kgs. de aserrín (10-20 pies³/libra de aserrín).

2) Preparación del oxalato de calcio.

El material que ha sufrido la fusión es disuelto en diez veces su peso de agua caliente en un tanque provisto de agitador y de calefacción por tubos de vapor. Una vez la solución homogénea, se la bombea a través de una caja de carbón activado. Se repite este tratamiento varias veces y la solución resultante, límpida y de color amarillo anaranjado, está lista para ser concentrada en un evaporador. El carbón puede ser reactivado por pasaje de vapor de agua. La solución concentrada de 38° Bé enfriada se separa de una masa cristalina que está formada en gran parte de oxalato de sodio.

Estos cristales son disueltos en agua en un tanque donde se efectuará, por agregado de lechada de cal, el precipitado de oxalato de Ca. Después de una hora de agitación y calentamiento a 90°C. se filtra el oxalato y se lo lava.



3) Obtención del ácido oxálico libre.

El oxalato de calcio lavado y libre de soda cáustica es llevado al depósito agitador donde se lo suspende en agua caliente. Ese mismo depósito provisto de un agitador y revestido de chapas de plomo, puede servir también de descomponedor. Se agrega ácido sulfúrico en solución al 15-20° Bé en exceso y la reacción está terminada cuando no se puede ya comprobar la presencia de iones oxalato en el yeso lavado. El depósito de agitación-descomponedor está calentado por unos tubos de vapor convenientemente dispuestos. Una vez que el oxalato de calcio ha sido completamente descompuesto, hace falta separar el yeso formado lo más rápidamente posible. La separación del yeso puede efectuarse en un filtro ordinario de arena revestido de plomo. El yeso cristalino precipitado se lava con agua caliente hasta quedar libre de ácido. Las aguas de lavado se recogen por separado; las primeras se reúnen con la solución de ácido oxálico, mientras que las últimas, más débiles, se emplean para los lavados siguientes.

4) Cristalización del ácido oxálico.

La solución obtenida contiene el ácido oxálico, algo de sulfato de Ca disuelto, ácido sulfúrico y una pequeña cantidad de huminas.

Esta solución ácida es muy fácilmente decolorable por carbón activado y conviene pasarla a este fin por una caja de carbón activado.

Una vez incolora se la concentra a 15° Bé para que precipite el sulfato de Ca disuelto. Como las incrustaciones de sulfato de calcio son muy difíciles de eliminar, conviene hacer esta primera concentración en un simple tanque con calefacción a tubos de vapor.

La concentración hasta 30° Bé se puede efectuar en un evaporador a vacío (no pasarse de los 70-80°C). La solución concentrada pasa a las cubetas de cristalización del ácido bruto, que son unas cajas de madera revestidas interiormente de plomo y provistas de canales de salida.

El ácido bruto obtenido, mal cristalizado e impuro, es separado por centrifugación. Las aguas madres sulfúricas sirven para una nueva descomposición de oxalato de calcio. El ácido bruto contiene como impurezas ácido sulfúrico y algo de sulfato de calcio. Para efectuar una recristalización, se disuelven los cristales impuros en agua caliente o en las aguas madres de cristalización del ácido puro. Conviene que la solución tenga una riqueza en ácido oxálico de más o menos 30%. La disolución se efectúa en el descomponedor. El líquido aclarado por la precipitación de sulfato de calcio es llevado a las cajas de cristalización del ácido puro, que son análogas a las de cristalización del ácido bruto.

La última operación es el secado de los cristales que es bastante delicada a causa del peligro de eflorescencia.

Lo ideal, en ese caso, es un aparato del tipo Stollberg, Uffenbach a.M. basado en el principio de secado sobre telas sin fin superpuestas. El ácido oxálico cae sucesivamente de una tela a la otra. El calentamiento es efectuado por aire caliente soplado, proveniente de radiadores (en la parte inferior del aparato). En Ullmann tomo IV pag. 144, fig.22 se puede ver una reproducción de este aparato. Otro procedimiento de secado sería el por rayos infra rojos.

Análisis

Las impurezas pueden ser sales alcalinas, cálcicas, ácido sulfúrico.

//..

Se pueden hacer los siguientes análisis:

1) Determinación del residuo seco.

2) Determinación del ácido oxálico con soda cáustica $\frac{N}{10}$

3) Determinación del ácido oxálico por permanganimetría.

Los análisis 2) y 3) son equivalentes.

---o---

RECUPERACION DE LA SODA CAUSTICA

El álcali recuperable proviene de dos soluciones:

a) líquido levemente amarillo (38° Bé) del cual precipita por enfriamiento oxalato de sodio. Contiene además del hidróxido de sodio en exceso, el resto del oxalato, carbonato, formiato y acetato de sodio,

b) solución liberada del precipitado de oxalato de calcio.

Las dos soluciones se mandan a un caustificador con agitador a paletas de eje vertical. Precipita el carbonato de calcio y la solución alcalina incolora es conducida a un evaporador. Se centrifuga, se separan las sales de sodio - formiato y acetato - y se recicla el hidróxido de sodio a 50% obtenido.

Se ve que en una operación industrial llevada cuidadosamente no hay prácticamente pérdidas en álcali aparte de las pérdidas mecánicas y del álcali que neutraliza los ácidos acético y fórmico formados.-

C O N C L U S I O N

El presente trabajo experimental trae un método sencillo y enteramente volumétrico para el análisis del producto resultante de la fusión alcalina; una innovación es la decoloración con carbón activado y en medio ácido de la solución anaranjada que contiene las sales de sodio formadas durante la reacción.

Se ha estudiado detenidamente la acción de la soda cáustica sobre el aserrín bajo distintas condiciones; se han confirmado datos encontrados en la literatura y se ha llegado a algunas conclusiones nuevas. Se han confirmado las ideas de Othmer y colaboradores en el sentido de que, en la industria, la atención tiene que ser dirigida hacia el control de la fusión y de que el punto final de la operación está dado por el aspecto del material que reacciona.

Se adelantaron asimismo rendimientos en sales orgánicas obtenidos a partir de distintos aserrines de especies de árboles argentinos.

En cuanto al costo del ácido oxálico producido a partir del aserrín, se puede afirmar que no es determinado por el precio de la materia prima - ya que el aserrín es asequible en grandes cantidades y a precios ínfimos y que la soda cáustica es recuperable - pero por el alto precio de los numerosos aparatos necesarios para fabricar una sustancia de precio relativamente modesto. (mⁿ 5.- el Kg.). La amortización de las instalaciones no puede ser asegurada, por consiguiente, más que por una producción en gran escala del ácido oxálico.-

PREPARACION DEL ACIDO OXALICO
POR TRATAMIENTO DE ASERRIN CON CAL.

Para evitar el empleo de soda cáustica en la preparación del ácido oxálico, se puede pensar naturalmente en reemplazarlo por otro álcali más barato, la cal; además se evitaría la concentración engorrosa de la NaOH.

Se han efectuado distintas operaciones en condiciones semejantes a las de las fusiones ya descritas en este trabajo. Se ha variado la relación cal-aserrín y la temperatura. Una vez que el agua se evaporó, el aserrín se carboniza sin que se haya podido observar ninguna reacción. Se ha ensayado también, y sin ningún éxito, la reacción combinada de la cal con varios fundentes y oxidantes.

En la literatura se ha encontrado mención de reacciones de este tipo. La una, de B.I. Leonov (Org. Chem. Ind. U.S.S.R. 489-92 (1928) da rendimientos en ácido oxálico de 30-50% en reacciones efectuadas a 120-200° C y dos atmósferas de presión. La otra de Fusajiro Mori (Japón 37,100 17 septiembre 1920) menciona resultados semejantes pero bajo atmósfera de oxígeno.

Se ha tratado de repetir estas experiencias, primero en una autoclave a presiones comprendidas entre 1,5 y 2,5 atmósferas, a distintas temperaturas y a tensiones de vapor de agua. Posiblemente a causa de la ausencia de oxígeno la reacción entre la cal y el aserrín no se produjo.

Se utilizó seguidamente - como recipiente permitiendo un tratamiento a presión - una bomba de Mahler provista de un manómetro y calentada en una mufla.

El aserrín fué mezclado cuidadosamente con lechada de cal e introducido en la bomba de Mahler. Se hicieron experiencias en las cuales se varió la relación aserrín-hidróxido de calcio, y se calentó hasta 230° C y presiones no mayores de dos atmósferas.

En ninguno de los casos estudiados se produjo ataque alguno del aserrín de madera.-

J. W. Sachs
67.

Luc Klein

BIBLIOGRAFIA

Thorn Journal prakt. Chem. 1874 pag. 192

W. Qvist Acta Acad. Aboensis, Math. et Phys. 3, 1924

Mahood y D. E. Caple Ind. Eng. Chemistry, 77, 1919 pag.601-608

Mayor Rev. Chim. Ind. (Paris) 46,47, 1937 pag. 356-360

Ullmann tomo IV

D. F. Othmer, C.A. Samer y J.J. Jacobs Ind. Eng.Chem. 34,262-267,1942

D.F. Othmer, Jacobs y Pabst Ind. Eng.Chem. 34, 268-273, 1942.

Lynton Briggs Rev. Prod. Chim. Ind.Quim. 15

B.I. Leonov Org. Chem. Ind. U.S.S.R. 5, 489-92 (1928)

Fusajiro Mori y Jihei Maede Japan 37, 100 Sept. 17 1920.

Heuser y Herrmann Cellulose Chemistry 5, 1 (1921)

Wise Wood Chemistry

Von Haden Ström Chem.Zeitung 34, 613, 1910

Von Haden Ström Chem.Zeitung 35, 853, 1911

René Fabre Leçons de Toxicologie

Kolthoff

I N D I C E

	pag.
Introducción	5
<u>Trabajo experimental</u>	
preparación del ácido oxálico por fusión alcalina del aserrín	9
a) análisis cualitativo y cuantitativo	10
b) resultados experimentales	14
c) interpretación de los resultados y discusión	19
d) obtención de ácido oxálico cristalizado	23
<u>Proyecto de una planta de preparación de ácido oxálico</u>	
a) obtención de ácido oxálico	29
b) recuperación de la soda cáustica	35
<u>Conclusión</u>	36
<u>Preparación de ácido oxálico por tratamiento de aserrín con cal</u>	
	37
Bibliografía	39