

FAC

LATA

CIA

Doctor en

por

TEODORO. KRENKEL

Trabajo ejecutado en el laboratorio de
Química Aplicada

La Plata

1944

Universidad Nacional de La Plata
Facultad de Ciencias Exactas
Biblioteca
50 y 115 1° subsuelo
biblioteca@exactas.unlp.edu.ar
Tel 0221 422-6977/79 int. 129



DEX-07204

166

1

18920

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE QUIMICA Y FARMACIA

SOBRE LA ACCION DE LA TEMPERATURA EN LA DESTILACION

DESTRUCTIVA DE LA MADERA DE QUEBRACHO BLANCO.

Tesis presentada para optar el grado de

Doctor en Química

por

Teodoro G. Krenkel.

Trabajo ejecutado en el laboratorio de Química Aplicada

La Plata

1944

PADRINO DE TESIS:

PROFESOR Dr. JERONIMO ANGLI

A mis padres

a mi novia

a mi hermana

Sr. Decano

Srs. Consejeros

Srs. Profesores

En cumplimiento del último requisito reglamentario para optar el grado de Doctor en Química someto a vuestra consideración el presente trabajo de tesis.

La elección del tema fué el resultado de las condiciones circunstanciales en que se desenvuelve la industria en la época presente comentadas en diversas oportunidades con el profesor de Química Tecnológica II. C. Dr. Jerónimo Angli a cuyo cargo estuvo también la dirección y estímulo de este trabajo. Por ello me es grato en esta oportunidad expresarle mi sincero agradecimiento.

Los poderes caloríficos fueron realizados en el Instituto del motor, dependencia de la Facultad de Ingeniería bajo la dirección del Ing. Rodolfo Martínez de Vedia a quien agradezco la colaboración prestada lo que hago extensivo al Sr. Vicente V. Refi, quien facilitó el material para realizar la parte experimental.

Por último, mi reconocimiento a todos aquellos que de alguna manera han prestado su apoyo para solucionar los inconvenientes presentados en la realización de éste trabajo.

INTRODUCCION

La industria de la destilación de la madera es una de las pocas industrias forestales que todavía no se ha desarrollado con potencia en nuestra República. Una vista del detalle de las fábricas que han existido y que estan actualmente trabajando demuestra que, el factor determinante para su florecimiento y desarrollo, ha sido la falta de importación de los productos que de ella se obtienen como consecuencia de circunstancias lamentables como lo fué la guerra del año 1914 y como lo es la actual.

Después del año 1914-18, las fábricas que se hallaban en funcionamiento poco a poco fueron cesando en sus actividades. Ello no puede achacarse a la falta de capital, ni a la de materia prima, por cuanto la primera no ha sido problema durante esos períodos y la segunda aún menos ya que la extensión de los bosques del Norte y de la Patagonia, hacen que ese factor no sea tomado en cuenta puesto que existen especies vegetales que no se industrializan ni se utilizan en otros procesos tecnológicos. Queda entonces por considerar el aspecto de los conocimientos técnicos. Desde el punto de vista tecnológico, el problema es fundamental, si el equipo se construye en el país, desde que no hay técnicos especializados, pudiéndose dar como ejemplo de ello episodios bien conocidos de fábricas desaparecidas. Desde el punto de vista de la investigación, la industria que estamos tratando está basado en conocimientos netamente experimentales, porque a pesar de las innumerables ensayos realizados no se puede decir con exactitud cual es en realidad el proceso que se cumple, cuando se calienta una madera para destilarla.

El estudio del comportamiento de las distintas maderas cuando se las somete a la acción de la temperatura ha sido iniciado ya en Nor-

te América, país que despues de Francia es el que trabaja más al respecto, los que han realizado para cada especie vegetal, ccorridas experimentales que visualizan la forma en que se desprenden los productos de la destilación y de la que resulta una temperatura óptima para realizar la operación, con lo que el problema queda resuelto para cada una de las maderas analizadas.

La elección de la madera del quebracho blanco para efectuar este trabajo, fué convenida, despues de considerar la ventaja de su uso en esta industria, de acuerdo a los datos obtenidos por el Dr. Magnin. Por otra parte la abundancia de esta madera la escasa utilización en otras indústrias, excepto en la carbonización, que se hace con profusión en el Norte Argentino, y su baratura, la hacen ideal para este efecto. En rigor debo aclarar una de las fábricas instaladas y en funcionamiento (la de Berisso) utiliza quebracho blanco.

Teniendo en cuenta, que esta industria, tiene un futuro próspero en la economía de nuestro suelo, y que puede resultar de interés lo que de un trabajo de esta naturaleza se desprenda, hemos emprendido la investigación empleando para ello los métodos y conocimientos más modernos que se poseen al respecto.

TEMA DE TESIS.

SOBRE LA ACCION DE LA TEMPERATURA EN LA PIROLISIS PARCIAL
DE LA MADERA DEL QUEBRACHO BLANCO;

PLAN DE LA TESIS.

- 1) Reseña de la industria de la destilación de madera en la REPUBLICA ARGENTINA.
- 2) Datos botánicos sobre el *Aspidosperma quebracho blanco* Schlecht.
- 3) Zonas de distribución del quebracho blanco.
- 4) Estudio de la destilación destructiva de la madera.
 - a) Productos obtenidos.
 - b) Acción de la temperatura, humedad, presión, etc.

PARTE EXPERIMENTAL.

Plan de destilación.

- a) Aparato usado para realizar las carbonizaciones.
 - b) Plan de las carbonizaciones.
 - c) Procedimientos y métodos de análisis.
 - d) Análisis de la madera.
 - e) Análisis de los gases.
 - f) Análisis del carbón.
 - g) Resultado de la destilación destructiva comparado con los de otras maderas Argentinas.
 - h) Conclusiones.
- 5) Bibliografía

RESEÑA DE LA INDUSTRIA DE LA DESTILACION DE MADERAS DURAS EN LA REPUBLICA ARGENTINA.:

La primera fábrica encarada con sentido industrial fué según Yantorno la del Sr. Heberle, instalada en la ciudad de Coronda Provincia de Santa Fé, fábrica que luego pasó a poder de Bernardo Fruchs y Cía, quienes la trasladaron a la localidad de "El Tío" (F.C.C.C.) Provincia de Córdoba donde la instalaron, ampliándola posteriormente (1).

En 1927 Yantorno, Lizaso y Cía, inaguran una nueva fábrica de destilación de madera, en San Nicolás de los Arroyos (F.C.C.A.) y en 1928, la amplian comprando las instalaciones de Bernardo Fuchs. Los detalles y planos de esta fábrica así como el costo aproximado de la misma se pueden encontrar en la obra del Ing. Yantorno por lo que me remito a ella.

Leguizamón Pondal y J. Pelisch (2) publican en el año 1919 un detalle de las fábricas en funcionamiento hasta esa época, donde se puede observar, además del nombre del propietario de la industria, el tipo de madera utilizada, el tipo de retorta, la duración de la destilación, etc.

A pesar de las búsquedas hechas y de las minuciosas averiguaciones realizadas, no he podido comprobar si durante el lapso de tiempo que media entre los años 1928-1940, se ha implantado en el país alguna nueva fábrica de destilación de madera.

La falta de metileno y de metanol como consecuencia de la guerra actual, fué la causa de que casi simultaneamente en el año 1943 se abrieran dos fábricas, una de ellas en Berisso (La Plata) y otra en Yntiyaco (Prov. de Santa Fé).

(1) Yantorno *opus cit.*, pág. 73 y sig. ; (2) M. Leguizamón Pondal y J. Pelisch: Actas y trabajos del primer Congreso Nacional de Química, pág. 385.

(1) Yantorno. La industria de la destilación de la madera y sus derivados.

La fábrica ubicada en la localidad de Berisso fué instalada por la sociedad: Muro, Cédola y Cía, y su método de trabajo era el siguiente: Los gases que se producían en las retortas pasaban por un separador de alquitrán, luego por otro, yendo entonces a un neutralizador con lechada de cal. De ahí los gases pasaban a una torre donde se separaba el metanol de la acetona. Se podrá comprender, que el método no daba resultado por la mala separación del alquitrán, que aparecía en el metanol. Esta deficiencia técnica fué la causa de que la sociedad resolviera poner a remate las instalaciones, porque a pesar de las reformas introducidas no se podía eliminar el alquitrán.

Hecha la subasta la fábrica fué adquirida por la firma Muro y Cía, que después de otras modificaciones lograron obtener alcohol metílico de buena calidad. El método de trabajo se había variado de la siguiente manera: Los gases de la retorta son condensados y mandados a un separador (decantador) de alquitrán. El líquido piroleñoso bruto es neutralizado con cal y pasado a un hervidor donde se separa el alquitrán soluble. El líquido condensado que se obtiene se manda entonces a las torres donde se separa el metanol de la acetona. Se obtiene así un metanol con un máximo de acetona de 0,5%. La fábrica está compuesta por dos retortas que cargan aproximadamente 1.200 Kg. de madera de quebracho blanco.

El tiempo de destilación por carga es de 11 horas, lo que significa que diariamente se trabajan 4,8 Tn. de madera. El equipo está totalmente hecho en el país. Actualmente los Sres. Muro y Cía, están empeñados en el montaje de una fábrica, en la Prov. de Tucumán, la que trabajaría aproximadamente 20 T. diarias de madera, para lo cual la instalación estaría provista por 8 retortas.

El acetato de cal obtenido (acetato gris) no se trabaja en esta fábrica. El capital invertido en la misma es alrededor de \$150.000, teniendo en cuenta las reformas hechas y el costo de la instalación es de 70.000 pesos.

En el año 1943 la firma Arronga Soc. Anónima instaló en Ytityaco, Prov. de Santa Fé (F.C.S.F.) una nueva fábrica de destilación de madera, que utiliza maderas regionales (espinillo, etc.) y cuyo equipo fué totalmente hecho en el extranjero. Trabaja con retortas horizontales y obtiene un alcohol metílico con 0,1% de acetona. Además, al igual que la fábrica de los Sres. Muro y Cía obtiene metileno, para usarlo como desnaturalizante. El capital invertido es de \$500.000.

Hace poco tiempo, alrededor de fin del año 1943 se instaló en el desvío Arbucó, empalme Magdalena, de la Prov. de Buenos Aires (F.C.S.) otra fábrica de destilación de madera que figura bajo el nombre de "Destilación de Maderas del Plata" Soc. Com. e industrial de Responsabilidad Ltda. de la firma López, Arbucó y Cía. Esta fábrica, también totalmente construída en el país solo obtiene alcohol metílico, no trabajando el acetato gris. Consta de tres retortas verticales de 1.500 lts. de capacidad c/u, que cargan, entre 4 y 5 T. de madera. La madera utilizada es la de quebracho blanco. El tiempo de destilación de una carga es de 24 h. de modo que diariamente se trabajan 15 T. de materia prima. La descarga de estas retortas es automática, enfriando el carbón que se recoge sobre zorras, con agua. La carga se hace también automáticamente demorando la operación 5 minutos.

La madera que cargan las retortas son tortas de quebracho blanco, previamente hachadas, en pequeños trozos.

El proceso tecnológico, es similar al usado por la firma Luro y Cía.; obteniéndose los rendimientos normales. El alcohol metílico obtenido tiene aproximadamente 0,1% de acetona. El capital invertido es mayor a los 200.000.

Por último debo hacer notar sobre la existencia de otra fábrica ubicada en el territorio de Misiones de la cual no he podido conseguir ningún dato.

2. QUEBRACHO BLANCO (1)

El quebracho blanco (*Aspidosperma quebracho-blanco* Schlecht) es un árbol grande, hasta de 18 m. de alto y 80 cm. de diámetro de corteza amarillo grisácea, muy rugosa, con hendiduras longitudinales pronunciadas. Hojas coriáceas, dímeras o trímeras, lanceoladas, marcadamente acuminadas, ápice mucronado, pinatinervadas, con nervadura central muy marcada. Su color es verde, más oscuro en la parte superior que en la inferior, miden 2-4 cm. de largo por 5-10 milímetros de ancho. Tiene flores pequeñas color ocre, dispuestas en panojas. Los frutos son cápsulas leñosas orbiculares, ovales o elípticas, chatas, verde grisáceas y pubescentes en el exterior y amarillas en el interior, de 7-9 cm., de largo por 5-6 de ancho y 1-2 cm. de espesor. Las semillas son aladas con tegumentos más o menos circulares. Piccoli (2) coloca el quebracho blanco dentro de las dicotiledóneas en el tipo primero (rayas medulares grandes o medianas visibles a simple vista), serie 1 (que se caracteriza por tener vasos aislados en filas breves o en grupos irregulares) grupo 2 A b, que comprende las maderas duras.

CARACTERES ORGANOLEPTICOS:

- a) COLOR. No hay diferencia entre la albura y el duramen; ambos son rosa-amarillentos; algún tiempo después de expuestos al aire toman color castaño claro algo rosado.
- b) VETEADO. Poco pronunciado.
- c) TEXTURA. Fina.
- d) Grano oblicuo, algo entrelazado.

CARACTERES FISICOS-MECANICOS.

- a) Peso específico real: Según Ba do, $1,394 \text{ kg/dm}^3$

- b) **Peso específico aparente:** Según Bado, $0,899 \text{ kg/dm}^3$, según Latzina $0,820$ a $0,980 \text{ Kg/dm}^3$; según Rothkugel 875 kg/m^3 y según el dato oficial (3) de 875 a 900 Kg/m^3 .
- c) **Grado de compacidad y porcentaje de poros:** según Bado $0,645$ y $55,5\%$.
- d) **Dureza media:** según Latzina, en el sentido de la fibra, $7,29$ unidades Brinell y en el sentido normal a las fibras $5,29$ unidades Brinell, es una madera dura.
- e) **Resistencia a la tracción:** Carga específica de rotura promedio, según Bado 414 kg/cm^2 .
- f) **Resistencia a la compresión:** carga específica de rotura promedio según Bado en el sentido de la fibra 524 kg/cm^2 y en sentido normal a la fibra 280 kg/cm^2 .
- g) **Resistencia a la flexión:** Carga específica de rotura promedio, según Bado 917 kg/cm^2 .
- h) **Podere caloríficos:** Según Melillo, absoluto 4.750 cal. y relativo 3.850 Cal. ; según Latzina, superior: 4.000 kcal/kg. e inferior 3.600 Kcal/kg.

OBSERVACION CON LUPA ($\times 8$)

- a) **Corte transversal.** Tiene porosidad difusa, siendo los poros pequeños poco numerosos, solitarios y de forma elíptica; vacíos. Rayos leñosos finos y rectilíneos; muy numerosos.
- b) **Corte longitudinal.** Se ven estrechas rayitas vasculares amarillentas sobre fondo rosado; el diseño es generalmente poco marcado.

OBSERVACION MICROSCOPICA.

- a) **Corte transversal.** Vasos en número de tres hasta once por mm^2 , dispuestos irregularmente en el tejido; solitarios; 160 de diámetro medio, 240 máximo y 80 mínimo; los diámetros

son de medidas muy variables; los más grandes son de forma oval o elíptica, con la dimensión mayor en sentido radial; los más pequeños son redondos. Tienen las paredes muy demarcadas.

Fibro-traqueidas de sección poligonal espesas y numerosas; dispuestas irregularmente, con tendencia radial.

Radios leñosos tri-multeseriados, raros uniseriados; siguen trayecto rectilíneo, desviándose a la altura de los vasos de diámetros mayores.

Parénquima leñoso difuso y constituido por células redondas u ovales de 16 a 25 μ de diámetro; muy escaso.

b) Corte longitudinal-transversal: Vasos de trayecto lentamente sinuosos y tabiques algo oblicuos; en las paredes se observan puntuaciones circulares, pequeñas, levemente areoladas y alternas.

Fibro-traqueidas de 900 μ de longitud media; algo entrelazadas.

Fibras poco abundante.

Radios leñosos en número de 5 hasta 7 por mm.; son de forma lenticular y dispuestos irregularmente; la altura es: en el 40% de los casos de 240 μ 40% de 160 μ 12% de 320 μ y 8% de 90 μ siendo estos dos últimos guarismos, el máximo y mínimo hallado respectivamente. Son de tipo tri-multeseriados, generalmente homogéneos, constituidos por células radiales horizontales la mayor parte son acroheterogéneos con las células terminales algo mayores al resto y aguzadas; los radios heterogéneos tienen generalmente en su interior cristales de oxalato de calcio.

Parénquima leñoso, en series; muy escaso.

Contenidos celulares. En los radios leñosos se observan pequeños cristales de oxalato de calcio, dispuesto en largas filas

radiales; estos cristales aparecen, también, en las células del parenquima leñosos, pero en menor cantidad.

ESTUDIO QUÍMICO.

El quebracho ha sido desde un principio objeto de estudios e investigaciones de diversos químicos, que han descubierto entre sus principios un cuerpo neutro llamado QUEBRACHOL, y seis alcaloides llamados aspidospermina, aspidospermatina, aspidosamina, quebrachina, quebrachamina e hipoquebrachina.

APLICACIONES.

La explotación común de esta especie es para destinarlo a la fabricación de carbón, industria muy difundida en Santiago del Estero. Rinde en hornos comunes de tierra, aproximadamente el 14%, es decir que se necesitan 7 toneladas de madera para lograr una tonelada de carbón. Sin duda este rendimiento es pequeño, pero debe tenerse en cuenta la forma, podría decirse racional, como se industrializa esta madera. De efectuarse en hornos cerrados portátiles podría superarse en tres cuartas partes y conseguirse, además, los productos de la destilación seca de la madera.

Otras aplicaciones de la madera del quebracho blanco: Se utiliza también esta madera con excelentes resultados en tornería, rodillos para pastas de harinas comunes comestibles, portasellos de goma, hormas de zapatos, varillas y postes para cercos. Por medio de la creosotación se consigue aumentar su duración; a tal efecto se han creosotado durmientes y postes que quebracho blanco, con el objeto de conseguir un buen sustituto de los mismos provenientes del quebracho colorado.

El quebracho blanco es medicinal (4), y el único que debe emplearse en este concepto. En el comercio se encuentra en trozos irregulares de 15 a 20 cm., de longitud cuando más, y de un grueso de 2-4 cm., planos arqueados o acanalados. Su cara externa está constituido por el súber y es de color pardo rojizo, más claro en las partes prominentes y con quebraduras irregulares muy pronunciadas. El desarrollo de esta parte suberosa es a veces tan pronunciada que penetra hasta la parte media y ocupa aproximadamente la mitad del grueso. En muchos trozos el súber presenta una coloración roja muy viva en la parte interna; el resto de la corteza, formada por la parte media y el líber es blanco-amarillento, pero en algunas veces la primera de las dos porciones, que alcanza siempre mayor desarrollo que el líber, presenta zonas de color rojo o verdoso y la superficie interna del líber un ligero matiz rosáceo o arqueado. La fractura es granujienta, desigual y con oquedades, excepto en la parte libérica, que es fibrosa y muy estrecha; no tiene color especial y su sabor es astringente y amargo persistente y muy desagradable. El macerado o la infusión de esta corteza es de color pardo y presenta una fluorescencia acentuada. Tiene acción sobre el aparato respiratorio, y principalmente sobre el centro circulatorio tonificando y regularizando sus contracciones y se ha observado que ninguno de los alcaloides del quebracho, ya se emplee aisladamente o ya asociado a los demás produce los resultados de la corteza. Se administra bajo la forma de tintura, extracto o jarabe.

La corteza del quebracho colorado se presenta frecuentemente en el comercio mezclada con la del blanco, en trozos de tamaño

muy variado, recubiertos por un súber grueso de color pardo o negruzco, frecuentemente acompañado de líquenes y el color de su parte interna es pardo rojizo claro. Su sabor es astringente. Contiene gran cantidad de tanino y un alcaloide llamado loxopterigina.

El quebracho se viene utilizando en medicina desde 1878.

La corteza de esta planta como las de todas las demás familias de las Apocinéas, tiene la acción astringente, de las resinas aromáticas. Sus efectos fisiológicos son parecidos a los de la quina. No influye mucho sobre el pulso y la temperatura, pero uno de los enfermos sometidos a experimentos hechos por Penzoldt presentó fenómenos que hicieron descubrir a este práctico la propiedad esencial del quebracho, pues el enfermo, que tenía fuerte disnea, se sintió muy aliviado. La principal acción del medicamento es sobre el pulmón y el sistema vascular, por eso conviene en las disneas que tienen su origen en esos órganos. Es un buen antiespasmódico.

3) DISTRIBUCION GEOGRAFICA.

El quebracho blanco (*Aspidosperma quebracho blanco* Schlecht). Apocinaceas es una de las especies características de la gran región fitogeográfica del Parque Chaqueño. extendiéndose además, fuera de esos límites hacia el oeste e integrando en algunos lugares, la vegetación xerófilo, es decir donde la falta de lluvias y humedad ambiental determinan un desarrollo característico en las especies vegetales. En la República Argentina esta citado para los territorios de Chaco y Formosa, y las provincias de Salta, Jujuy, Tucumán, Santiago del Estero, Santa Fé, Córdoba, San Luis, Catamarca, La Rioja, San Juan y Mendoza.

Estudios realizados por el Ing. Agr. Italo Taccari (3) en las proximidades de Tres Isletas (Chaco) y al sur de la Colonia Castelli, demostraron la existencia de importantes cantidades de maderas de esta especie, cuyo promedio fué estimado en una 15 toneladas por Hectárea, llegandose a casos de 41 toneladas, cifra máxima lograda en la zona indicada. Otra tasación verificada en Taco Pozo por el Ing. Jorge N. F. Carmelich demostró la existencia de unas 17 toneladas de quebracho blanco como promedio, obteniéndose también algunos máximos interesantes, como el logrado en una hectárea al norte de la vía férrea y que se estimó en 48 toneladas. En un inventario forestal, que ha realizado el primero de los nombrados en la amplia zona comprendida entre las Estaciones Rio Muerto y Pampa del Infierno (Chaco) tuvo el citado, oportunidad de censar hasta 65 toneladas de rollizo por hectárea, aunque el promedio fué estimado en mucho menos, una 26 toneladas.

BIBLIOGRAFIA.

- 1) Tortorelli L. Maderas Argentinas, pág. 179.
- 2) Piccioli L. I Legnami, tecnologia e utilizzaciones boschiva, pág. 323.
- 3) Informe Oficial del Ministerio de Agricultura de la Nación. Sección forestal N° 188, Cop. 5.
- 4) Diccionario enciclopédico Hispano Americano, pág. 690, T-17

LA DESTILACION SECA DE MADERAS DURAS

a) PRODUCTOS OBTENIDOS.

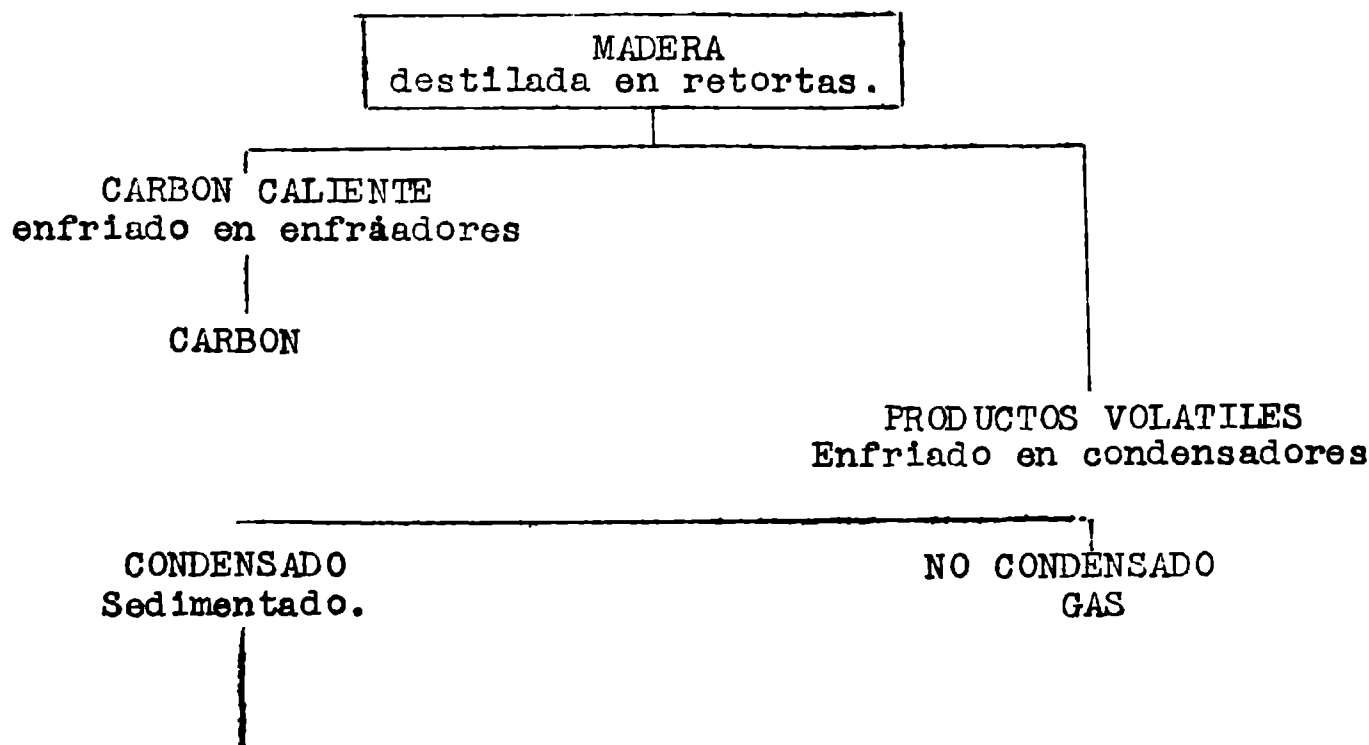
La destilación seca de la madera es un proceso comercial que se efectúa con el objeto de obtener: los productos condensables y no condensables de la descomposición de la madera y el carbón.

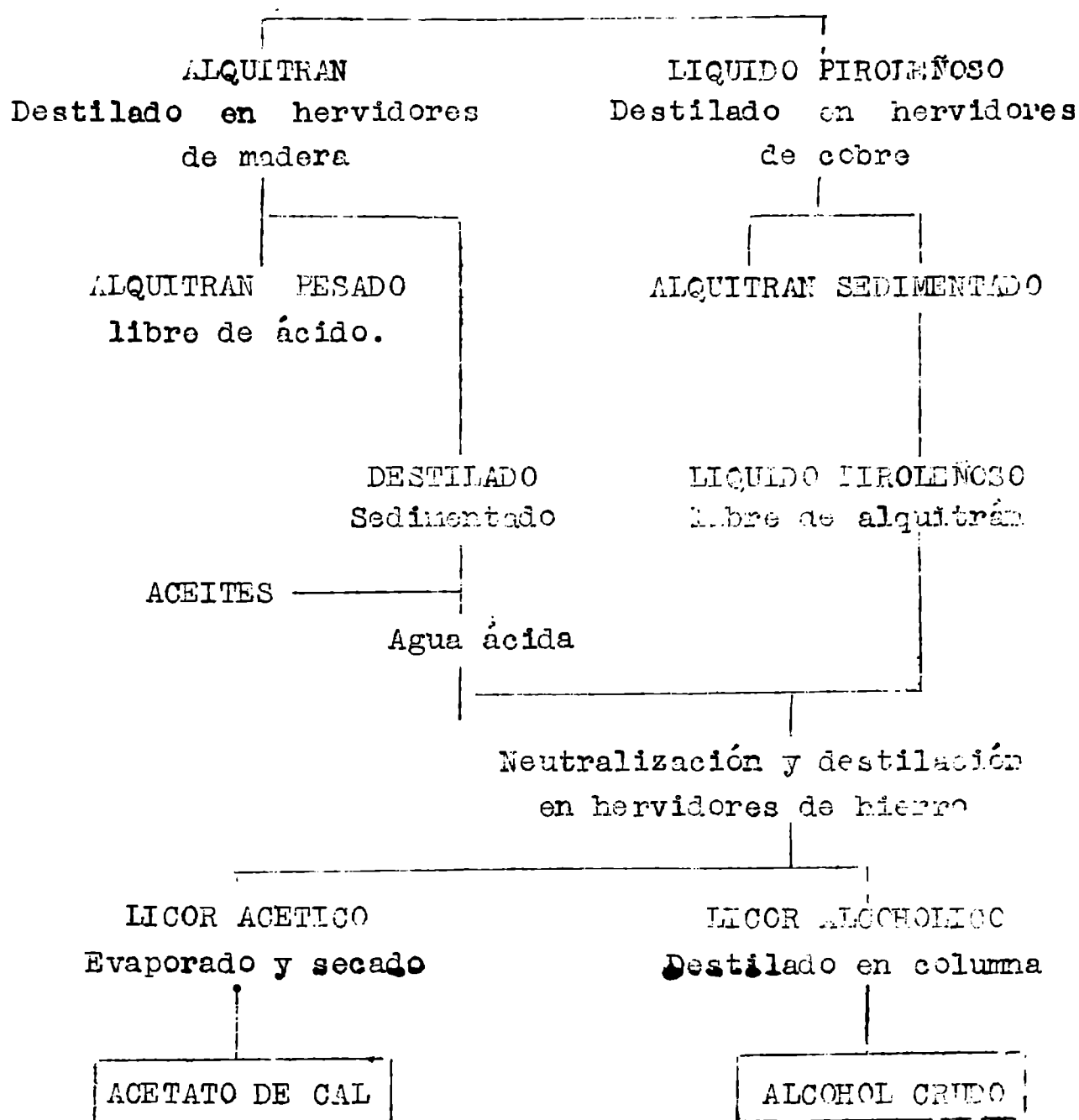
Como es sabido cuando se somete la madera a la destilación seca se obtiene productos volátiles condensables que estan practicamente libres de compuestos de nitrógeno y de azufre (1) y que son principalmente alcohol metílico, acetona y ácido acético, además de otros compuestos como ácidos homólogos al acético, furfural, piridina, etc. (2, 3, 4).

De aquí que la presencia del ácido acético dé a la porción acuosa del destilado de la madera (parte condensable de los volátiles) reacción ácida.

Bajo otro punto de vista los productos de la destilación de la madera, son una mezcla de sustancias de alta y baja destilación.

El proceso de la destilación comercial de la madera dura, puede representarse esquemáticamente mediante el siguiente esquema:





.Los productos de la d stilación son:

- 1) Gases.
- 2) Líquido piroleñoso
- 3) Alquitrán
- 4) Carbón.

GASES:

La parte de volátiles no condensables está formada por gases como anhídrido carbónico, óxido de carbono, metano, etc. Klar (5) dá el siguiente cuadro de análisis efectuado por Fischer, que pone evidencia la composición del gas:

PRIMERA SERIE DE EXPERIENCIAS

Tiempo de duración en horas (1)	Composición del gas de madera %						
	CO ₂	CO	CH ₄	Etileno	H ₂	N ₂	O ₂
3	58,69	31,29	3,94	trazas	3,87	1,23	trazas
4	61,90	30,10					
5	62,00	32,50					
7	59,80	31,90					
8	57,48	34,52	4,67	0,45	2,87	trazas	
9	58,50	33,80					
10	57,90	35,10					
11	55,60	34,78	5,12	0,32	3,90	trazas	
15	64,68	30,32	2,43	0,69	1,21	trazas	

SEGUNDA SERIE DE EXPERIENCIAS

17	56,94	36,22	2,41	trazas	3,94	trazas	
19	60,80	30,40					
20	61,22						
21	59,20	31,10					

En él se observa la influencia de la temperatura en la composición del gas. Sin embargo la cantidad de gas que se obtiene en la destilación depende de la temperatura a la cual se realice esta y de la calidad de madera usada. Esto se puede ver en un trabajo que trata de la destilación de maderas de abedul, pino Scotch, álamo blanco, y pino (6) que dan respectivamente 0,136; 0,132; 0,124; 0,133 metros cúbicos de gas por kilogramo de madera seca, y cuya composición de gases es la siguiente:

(1) El aumento de la temperatura es proporcional al aumento del tiempo

	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	C _n H _m
Abedul	31,70	46,97	7,34	18,04	1,95
Alamo blanco	26,90	44,30	9,23	17,17	2,40
Pino Scotch	23,90	42,30	8,80	22,95	2,05
Pino	29,35	38,05	4,99	22,77	1,91

Está claro que también influye la humedad de la madera, lo que ha sido también comprobado en el trabajo citado, puesto que piezas de pino y abedul, con un contenido de 23,6-25,4% de humedad han dado 1,61 y 1,44 metros cúbicos de gas por kilogramo de madera, conteniendo los gases:

	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	C _n H _m
Pino	4,3	33,60	9,30	1,10	0,20
Abedul	5,0	33,40	8,90	1,60	0,40

Las carbonizaciones efectuadas en el presente trabajo han rendido los siguientes datos:

Corrida Nº	Temperatura °C	Tiempo de duración	Volumen de gases desprendidos. m ³	GASES	
				CO ₂ %	CO%
5	205	2h 37'	no determ	no det	no det.
7	215	2h 05'			
9	226	2h 35'		59,6	24,83
10	235	2h 30'		58,5	13,80
11	250	2h 35'	0,665	54,6	23,60
12	260	2h 30'	0,453	50,6	32,10
14	270	2h 30'	0,835	52,0	29,80
15	285	2h 30'	0,838	42,0	32,50
16	300	2h 30'	0,972	41,0	37,50
$\frac{1}{2}$	400	2h 20'	no determ.	44,0	35,60

Estos datos aseveran lo que se dice en Allen's Commercial Organic Analysis (7).

Cuando la temperatura de destilación es baja, un gran rendimiento de productos líquidos es usualmente obtenido, juntamente con un pequeño rendimiento de gas de alto poder iluminante. A una alta temperatura resulta una máxima producción de gas de bajo poder iluminante, mientras la proporción de productos líquidos es pequeña.

Se ha demostrado (8, 9) que la cantidad de metano desprendida está vinculada a la cantidad de grupos metoxilos de la madera, que se han transformado durante la destilación seca.

El carbón de madera contiene una pequeña cantidad de grupos metoxilos que se determinan por el método de Zeisel, los que probablemente se transforman en gran proporción cuando el carbón se calienta de 450 a 900°C en metano.

Las maderas blandas dan más metoxilos en el alquitrán sedimentado y más metano en el gas que las maderas duras, estando este incremento compensado por la menor cantidad de grupos metoxilos en el líquido piroleñoso (pequeño rendimiento en alcohol metílico).

LIQUIDO PIROLEÑOSO.

Ya habíamos dicho que la parte volátil condensable es lo que forma el licor piroleñoso, o VINAGRE DE MADERA. También había observado que la presencia del ácido acético, da el carácter ácido al líquido piroleñoso; esto no autoriza a pensar que exclusivamente el ácido acético sea el causante de la acidez del líquido. Repasando la lista que figura en las citas dadas (2,3,4) se observa la presencia en el vinagre de madera de ácido homólogos al acético, como el fórmico y el propiónico, fenoles, ácidos de alquitran, etc., que refuerzan la acidez del líquido y que demuestra lo complejo de su composición.

La acidez del líquido piroleñoso difiere mucho en "fuerza" de acuerdo a la clase y estado de división de la madera usada en la destilación (10) y ella está también afectada por la forma de la retorta.

La madera talada, rinde ácido más fuerte y menos sustancias alquitranosas y resinosas, que las maderas extraídas, y aún que el aserrín de la misma madera.

El líquido piroleñoso de las maderas finamente divididas, tiene una densidad igual a 1,040 á 1,050 y contiene aproxima-

damonte 4-5% de ácido acético. El producto de la destilación de la madera talada, contiene aproximadamente 7,75% de ácido real.

El líquido piroleñoso tiene un contenido de 80-90% de agua (11), la que parte es humedad de la madera destilada y parte (alrededor del 20% de la madera seca) es formada por descomposición de la madera.

Hawley (12) dá una lista completa de los productos encontrados en el licor piroleñoso y que es la que se inserta a continuación:

Acido fórmico	Metil-furfural
ácido acético	acetona
ácido propiónico	piroxantina
ácido butírico	formiato de metilo
ácido valeriánico	metil-propil-cetona
ácido capróico	piridina
ácido crotónico	metil-etil-cetona
ácido angélico	etil-propil-cetona
metil-amina	dimetil acetal
alcohol isoamílico	metilal
α metil- β ceto-pentametilene	valero-lactona
ácido piromúsico	acetato de metilo
alcohol metílico	pirocatequina
alcohol alílico	amoníaco
acetaldehído	alcohol isobutilico
furfural	penta-metilen-cetona
metil-peridina	

El ácido acético, fórmico, alcoholes metílico y alílico acetona y acetato de metilo, son los compuestos más importantes, y que se hallan en mayores cantidades, siendo los únicos separados y reconocidos en los procesos de refinación.

El rendimiento de alcohol metílico depende según Hawley y Aiyar (8) de la cantidad de metoxilos transformados. Dicen textualmente: "Los grupos metoxilos en la madera son la fuente del metanol, obtenido por destilación destructiva, pero solo 16-30% de los grupos metoxilos dan alcohol".

Merritt y Whith (9) determinan el cambio de grupos metoxilos, comparados con el rendimiento de metanol en la destilación destructiva de madera de roble dando los siguientes resultados:

Corrida N°	Temperatura	Metoxilos contenido %	Rendimiento metanol %.
Sin calentar	105	5,87	Nada
11	220	4,72	Nada
10	240	4,19	Nada
13	260	2,33	0,68
12	280	1,94	0,93
14	270/400	Nada	2,25

Se observa que la transformación de los grupos metoxilos no es prporcionanal al alcohol formado, sino que parte se transforma en metano, probablemente, lo que vendría a confirmar lo expuesto anteriormente.

El líquido piroleñoso contiene entre un 7 a un 12% de alquitrán que se denomina "alquitrán soluble", creyendose que su constitución sea similar al del alquitran sedimentado, por lo que se verá más adelante.

También el líquido piroleñoso, contiene aceites livianos en solución (13), pero ellos están compuestos por los constituyentes que generalmente forman el alquitrán.

ALQUITRAN.

Si se deja reposar el líquido piroleñoso, se produce la separación mecánica del alquitrán, que se denomina "alquitran sedimentado" para diferenciarlo del alquitran soluble.

La destilación de dos muestras de alquitrán de madera (14) muestra la siguiente proporción que es característica:

Agua.....	52,80%	32,30%
Aceites hasta 250°C	12,60%	15,80%
Brea a pez.....	30,60%	51,90%

Un alquitrán de madera típico, dice Hawley, contiene alrededor del 11% de agua y un 12% de aceites livianos de densidad menor de 1.

Como vemos la cantidad de agua que dan para el alquitran estos dos autores varía, no así la cantidad de aceites livianos.

El alquitrán de madera está compuesto por todas las sustancias previamente mencionadas como constituyentes del líquido piroleñoso juntamente con los aceites livianos, pesados y pez.

Los aceites livianos (con puntos de ebullición debajo de 140°C), han sido estudiados por Fraps, y una serie de ácidos y cetonas han sido identificados. Una lista completa de las sustancias identificadas es la siguiente (15):

Aldehído valeriánico	Acetato de metilo
acetona	propionato de metilo
metil-etil-cetona	n-butirato de metilo
metil-propil-cetona	n-valerato de metilo
metil-butil-cetona	esteres de ácidos no saturados
cetona adípica	silvano
nitrilos	dietyl-cetona
dimetil furan	trimetil furano
compuestos no saturados	tolueno
m-xileno	productos de adición del
compuestos polimerizados	ácido clorhídrico

Los aceites pesados han sido más bien completamente estudiados en lo que concierne a los constituyentes solubles en alcali. La lista de elementos que los forman y que da Beilstein es la siguiente

Fenol	Dimetil eter de la homopirocatequina
o-,m- y p-cresol	
florol	pirogalol
1-3 xilenol 5	eter dimetil pirogálico
1-3 xilenol 4	dimetil eter del metil pirogalol
pirocatequina	dimetil eter del propil pirogalol
guayacol	cresol.

Los constituyentes insolubles en álcali, de los aceites pesados no han sido estudiados,, pero probablemente contenga los homólogos superiores de las series encontrados en los aceites livianos, como las cetonas y compuestos no saturados.

El alquitrán que resulta decantado del líquido piroleñoso, no solo contiene los compuestos vistos, sino que también contiene:

20 p. 100 de ácido piroleñoso y metileno que debe ser expulsado del alquitrán por destilación, para librar al comercio el alquitrán anhidro.

El alquitrán vegetal, varía según los árboles que procede y esto se debe a la densidad de las fibras que exigen una mayor temperatura, para ser destilado, y al cuidado que se emplea en la elección de los trozos de madera que han de ser tratados, de tal suerte que los alquitranes vegetales obtenidos por destilación seca o por carbonización en moles presentan tres estados diferentes:(16) fluido, blando y espeso, y es evidente que estos tres estados demuestran cuales son los más ricos en elementos esenciales.

El alquitran más fluido es siempre más rico en elementos aromáticos y estos es solo posible obtenerlo de maderas cuyas constitución fibrosa y cuya corteza, no sea obstáculo para la libre exudación y formación de las partículas de alquitran que van a condensarse.

También concurre a establecer esta diferencia el sistema de destilación empleado y la temperatura a la cual ha sido obtenido, de tal modo que los alquitranes más densos han sido obtenidos a altas temperaturas y los más fluidos a tempe-

raturas más bajas. Así pues un mismo árbol destilado de diferente forma y a diferente temperatura dará un alquitrán de diferente composición.

La composición de la pez es desconocida. A pesar de que se la considera formada por la polimeración de aldehídos complejos, y cetonas, (17) se ha sugerido que parte de él sea de naturaleza semejante a la de las resinas aldehído-fenólicas, desde que ambos aldehído y fenol están entre los productos de la destilación de la madera.

El cambio de aceites livianos y aceites pesados ocurre a los 180°C (medido en los vapores). La proporción de aceites livianos y pez varía con las condiciones de destilación y la consistencia de la pez.

Si por ejemplo los aceites son destilados solamente a 240°C, 25% de aceites livianos son obtenidos y la pez residual sería muy blanda.

Si la destilación es llevada a 270°C, los aceites livianos aumentan a un 42% y la pez es más dura. Si una corriente de aire es pesada a través del destilador para ayudar a evacuar los vapores, se obtiene un 52% de aceites livianos y el residuo es una pez durísima.

CARBON.

Independientemente del gas de leña, del líquido piroléxico, y del alquitrán, se forma a manera de residuo en la destilación de la leña, el carbón que queda en la retorta y cuya cantidad, se eleva a 24% del peso de la leña.

Este carbón contiene de 70-75% de carbono, así también hidrógeno, oxígeno y cantidades variables de volátil y cenizas. Sin embargo el rendimiento de carbón del quebracho

blanco, o colorado, eucaliptus globus sobrepasa el 30% (19) y la madera de guayacan rinde hasta un 40%. Se considera al carbón como un complejo del cual ningún constituyente químico ha sido identificado.

Ya vimos la influencia de la temperatura en la calidad del carbón, ahora transcribo una tabla tomada del libro de Hawley (20) en la que hace ver esa dependencia:

Temperatura de destilación,	Composición del carbon			Rend. de car- bon % de ma- dera seca.
	C %	H %	O ,etc.%	
200°C	752,3	6,3	41,4	91,8
250°C	70,6	5,2	24,2	65,2
300°C	73,2	4,9	21,9	51,4
400°C	77,7	4,5	18,1	40,6
500°C	89,2	3,1	6,7	31,0
600°C	92,2	2,6	5,2	29,1
700°C	92,8	2,4	4,8	27,8
800°C	95,7	1,0	3,3	26,7
900°C	96,1	0,7	3,2	26,6
1.000°C	96,6	0,5	2,9	26,8
1.100°C	96,4	0,4	3,2	26,1

Del estudio del cuadro anterior se observa que el trendimiento en carbón disminuye a medida que la temperatura aumenta, aumentando el porcentaje de carbón y disminuyendo el porcentaje de hidrógeno. A la temperatura de destilación industrial que es de 400°C el rendimiento en carbón es de 40,6%, con un contenido en carbon de 77,7%, por lo que hay

que tener cuidado en las carbonizaciones industriales, de controlar las temperaturas de las retortas a efectos de no separarse mucho de esa temperatura, porque sino disminuye el rendimiento en carbón.

Magnin (21) ha determinado las distintas cantidades de carbón que rinden distintas maderas argentinas, tabla que inserto en este capítulo por ser uno de los pocos trabajos que se han publicado sobre el tema y sobre maderas del país.

Madera	Carbón %	Densidad	Humedad %	Cenizas %	Volátiles	Carbón fijo
Quebr. colorad	39,87	0,8753	5,996	4,188	28,376	61,440
Nogal tucumano	32,31	0,4003	5,314	2,556	36,141	55,989
Lapacho	31,83	0,985	4,910	6,648	24,650	63,792
Tipa	31,95	0,9405	5,120	4,146	30,425	60,319
Guayaiby	35,61	0,8033	5,552	5,584	20,290	68,574
Cancharana	34,59	0,6244	5,828	0,1396	16,619	77,157
Quebracho b.	35,76	0,9046	5,820	5,632	27,632	60,916
Cedro	31,37	0,6279	5,908	0,748	26,244	67,100
Peteriby	33,14	0,5030	5,480	6,028	18,162	70,330
Viraró	33,80	0,5597	5,308	2,972	39,399	52,321
Palo Santo	29,85	1,1463	5,044	2,420	27,343	65,193
Tarco	22,94	0,4919	8,960	2,600	28,675	59,765
Virapitá	33,30	0,7564	6,056	2,012	18,881	73,051
Curapay	36,08	0,6134	4,820	3,244	29,027	62,909
Algarrobo	36,28	0,7400	5,408	2,844	24,004	67,744
Incienso	34,08	0,6791	4,700	3,802	37,585	53,903

Madera	Coke direc. %	Poder calorif.
Quebracho colorado	62,628	6921,72
Nogal tucumano	58,545	6336,02
Lapacho	70,440	7084,58
Tipa	64,465	6648,45
Guayaiby	74,158	6454,96
Cancharana	77,553	7052,03
Quebracho blanco	66,548	6630,39
Cedro	67,848	7336,81
Peteroby	76,358	6205,45
Vairaró	55,293	6558,04
Palo Santo	67,613	6328,06
Tarco	62,365	6261,61
Virapitá	75,063	6973,20
Curupay	66,153	6552,00
Algarrobo	70,588	6530,71
Incienso	57,715	6177,60

Como se puede observar en esta tabla, la madera que da el mayor porcentaje de carbón, entre las analizadas, es la madera de quebracho colorado, que por otra parte rinde un carbón que es de los que tiene mayor poder calorífico; le sigue a la madera de quebracho colorado, en rendimiento en carbón la madera de algarrobo, y luego la de curupay; está en cuarto término, la de tipa y luego en el quinto la de quebracho blanco. Sin embargo, el guachacan, madera que no analizó el Dr. Magnin, me ha rendido, en una carbonización realizada, (se alcanzaron los 379°C) 42% de carbón. Pero para des-

tilar se prefiere la madera de quebracho blanco, que dá rendimientos extraordinarios en ácido acético y alcohol metílico a pesar de que el rendimiento en carbón no se puede comparar con el del quebracho colorado.

Sin embargo, la industrialización de los productos secundarios (alcohol metílico, ácido acético y acetona) compensan con creces el aproximadamente 4% menos de rendimiento en carbón. Por otra parte hay que hacer notar que el carbón de quebracho blanco, se utiliza en todo el país; y que la industrialización del quebracho blanco, para obtener de él carbón es una industria tan importante como la carbonización del quebracho colorado, en razón de este último, es requerido como materia prima indispensable en las fábricas de extracto de quebracho (tanín), y en los distintos obrajes para hacer postes, durmientes, etc., esto hace, que el quebracho colorado se encarezca en precio y el carbón de él obtenido, cueste comparativamente más que el de quebracho blanco.

Un carbón de madera de buena calidad se presenta bajo la forma de la madera que lo ha producido, él es negro y sonoro, no se aplasta fácilmente y no mancha los dedos; flota en el agua a causa de los numerosos poros que contiene; es un mal conductor del calor y de la electricidad. El carbón vegetal quema sin gram llama, su combustión se hace por lo tanto más fácilmente si él ha sido producido a baja temperatura, así el carbón obtenido a 350°C prende fuego subidamente, mientras que el mismo, preparado a los 1.500°C presenta algunas dificultades para inflamarse.

El carbón vegetal tiene: una densidad que depende de la madera que ha sido obtenido (se puede observar éste en el cuadro, que he transcripto de la tesis del Dr. Magnin).

En la carbonización en retortas (22), la densidad del carbón de madera, es más débil, y su poder calorífico es menos elevado que los que se obtienen en la carbonización en los bosques.

BIBLIOGRAFIA

- 1) Allen's Commercial Organic Analysis, T. III, pág. 29-39
- 2) Hawley. Wood destilation. Pag. 65
- 3) Yantorno Juan A. La industria de la destilacion la leña. y sus derivados, Pág. 272.
- 4) Klar M. Traité pratique des emplois chimiques du bois, pág. 45.
- 5) Klar M. opus. cit. pág. 44.
- 6) Lyamin y Nemkin. The Yield of gas and by-products from various kinds of woods, chem. Zent. 1940-II-1530. Cem Abst.
- 7) Allen's Commercial Organic Analysis T. III, pág. 29-39.
- 8) Hawley y Aiyar. Ind. Eng. Chem. V-14-1055 (1922).
- 9) Pirolisis parcial de la madera de roble. Merrit y White. Ind. Eng. Chem. V-35-297 (1943).
- 10) Allen's Commercial Organic Analysis T. I, pág. 646.
- 11) Hawley, pág. 65
- 12) Hawley opus pág. 65
- 13) Hawley. Cem. and Met. Eng. V, 25-197 (1921)
- 14) Allen's Commercial Organic Analysis, T. III, pág. 29-39

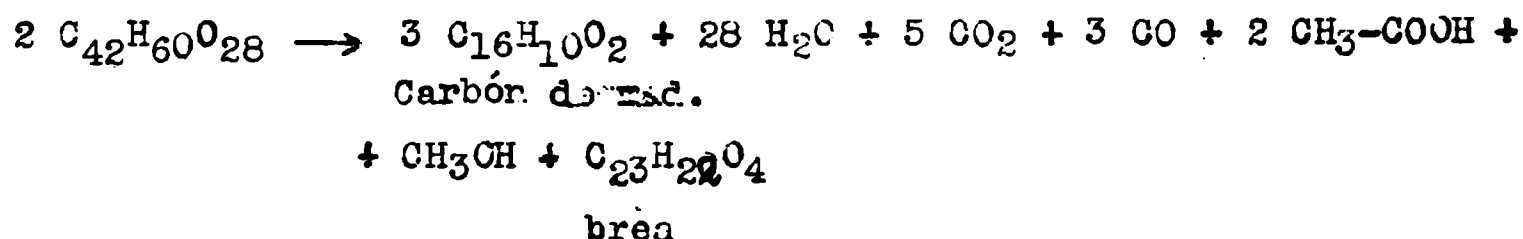
- 15) Hawley, pág. 67.
- 16) Yantorno. La industria de la destilación de la leña,
página 276.
- 17) Othmer. Ind. an Eng Chem V-33-188 (1941)
- 18) Klar M., pág. 46
- 19) Magnin. Tesis. Estudio sobre la destilación pirogenada
de las maderas argentinas, pág. 109.
- 20) Hawley, pág. 69.
- 21) Magnin opus. cit., pág. 109 (cuadro 2^a)
- 22) Dumesney y Noyer. L'Industrie Chimique des Bois, pág. 7

4.- LA DESTILACION SECA DE MADERAS DURAS.

b).- EFECTO DEL CALOR EN LA DESTILACION SECA.

Las maderas duras, de la cual el quebracho blanco es uno de los ejemplos típicos, es un conglomerado complejo de carbohidratos y otras estructuras moleculares, que cuando el calor actúa sobre ellas, originan un conjunto de reacciones químicas, que a medida que se producen liberan cierta cantidad de calor.

Estas reacciones exotérmicas se continúan durante todo el período de la destilación, pero hay un intervalo en el cual son características; de allí que en la destilación de la madera se pueden distinguir tres períodos. En el primero, que comprende hasta unos 170°C, destila toda el agua de la madera y se verifica una pequeña descomposición. El segundo período comprende desde el fin del primero, hasta unos 270°C y durante la misma, se presenta un abundante desprendimiento de gases (principalmente CO y CO₂), y destilados acuosos. En el tercer período, que está comprendido por arriba de esa temperatura, se desarrolla una viva reacción exotérmica, cuyo desprendimiento de calor basta para finalizar la destilación. Esto asevera lo que dicen Othmer y Schuring (1): la temperatura de la destilación destructiva tiene influencia material sobre los productos formados, y en la cantidad de los mismos. Si se destila a baja temperatura, hasta 270°C, se obtendrán todos los volátiles, es decir alcohol metílico, ácido acético y acetona. Si se calienta sobre los 270°C, se obtiene la descomposición de las lignocelulosas, la destilación del alquitran y un abundante desprendimiento de gases, según la ecuación (2):



Existe un orden definido según Bumbury, en la formación de los productos que resultan en la destilación seca de la madera, a pesar de que a veces pueden formarse simultáneamente dos de ellos. La producción total de ácido fórmico es obtenida, cuando el período exotérmico se ha completado hasta la mitad, lo que indica que el ácido fórmico es uno de los primeros productos que se forman; le sigue el ácido acético y después el metanol. A continuación destilan los alquitranes, que en su mayoría se forman a partir de la lignina. En el punto de transición entre la formación del metanol y el alquitran es donde más se necesita el control de la temperatura. Si el calor externo no puede ser regulado, se obtendrá menor rendimiento de metanol y ácido acético, y mayor producción de alquitrán.

En realidad, el curso de las reacciones en la destilación de la madera, puede ser considerado similar al que se produce en la destilación del carbon y al craqueo de los aceites del petroleo; la clase y proporción en los productos obtenidos, varían en una manera similar de acuerdo a la temperatura a la cual el craqueo es realizado (3). El siguiente cuadro indica la naturaleza general de los más importantes productos orgánicos volátiles de la destilación seca del carbón (para la manufactura del gas de alumbrado), esquisto bituminoso, madera y petroleo, tal cual los procesos son realizados en la práctica:

Producto organico	Carbon	Esquisto bituminoso	Madera	Petroleo
Hidrógeno	G	T	G	Pres.
<u>Hidrocarburos gaseosos</u>				
Metano	G	G	G	Pres.
Olefinas	G	G	Cons.	Pres.

Producto organico	Carbón	Esquisto bituminoso	Madera	Petroleo
Acetilenos	G	N	---	---
<u>Hidrocarburos sol.y liq.</u>				
Parafinas líquidas	Peq.	G	Aus.	M.G.
Parafinas sólidas	T	Cons.	Pres.	Moderado
Olefinas líquidas	S	M.G.	---	Cons.
Pseudo-olefinas liq.	---	---	---	Pres.
Acetilenos líquidos	Pres.	Pres.	---	---
Benceno	G	T	Mod.	Pres.
Naftaleno	G	N	Mod.	N
Antraceno	Mod.	T	---	Pres.
Criseno	Mod.	Cons.	Pres.	Pres.

Compuesto orgánico	Carbón	Esquisto	Madera	Petróleo
<u>Cuerpos oxigenados</u>				
Acido acético	Pres.	Pres.	G.	---
Alcohol metílico	N	---	Cons.	---
Fenoles	G	Cons.	Mode.	---
Hidroxifenoles (creosota)	---	G	G	---
<u>Cuerpos nitrogenados</u>				
Amoníaco	Cons.	Cons.	N	---
Bases anilícas	Pres.	N	---	---
Bases pirídicas	Cons.	Cons.	---	---
Acridina	Pres	---	---	---
Carbazol	Pres.	---	---	---
<u>Compuestos sulfurados</u>	Pres.	Pres.	N	Pres.

N No; Pres. presencia; Peq. pequeño; Aus. ausencia
G grande; Cons. constante ; Mod. moderado; M.G. muy grande
T trazas

(1) Amoníaco y otras bases estan a veces presentes en pequeñas cantidades y dando el "alcohol azul" en los enfriadores de cobre a menos que ellas sean removidas de los vapores por medio de ácido sulfúrico.

En el cuadro se observa que cada una de las destilaciones, da productos característicos. Los compuestos oxigenados son encontrados en mayor proporción en la destilación de la madera, mientras que las parafinas son características del petróleo.

Los primeros trabajos sobre la acción de la temperatura en la destilación seca de la madera son debidos a Violette (3'), el que destiló la madera previamente secada a 150°C (el peso de la madera lo considera como 100 %), desde los 160°C hasta la temperatura de fusión del platino. De la observación de la tabla se deduce que un aumento de la temperatura favorece el rendimiento en carbón. Por otra parte se saca en conclusión que los volátiles se desprenden facilmente hasta los 270°C, pero que después de esa temperatura, la variación es relativamente pequeña.

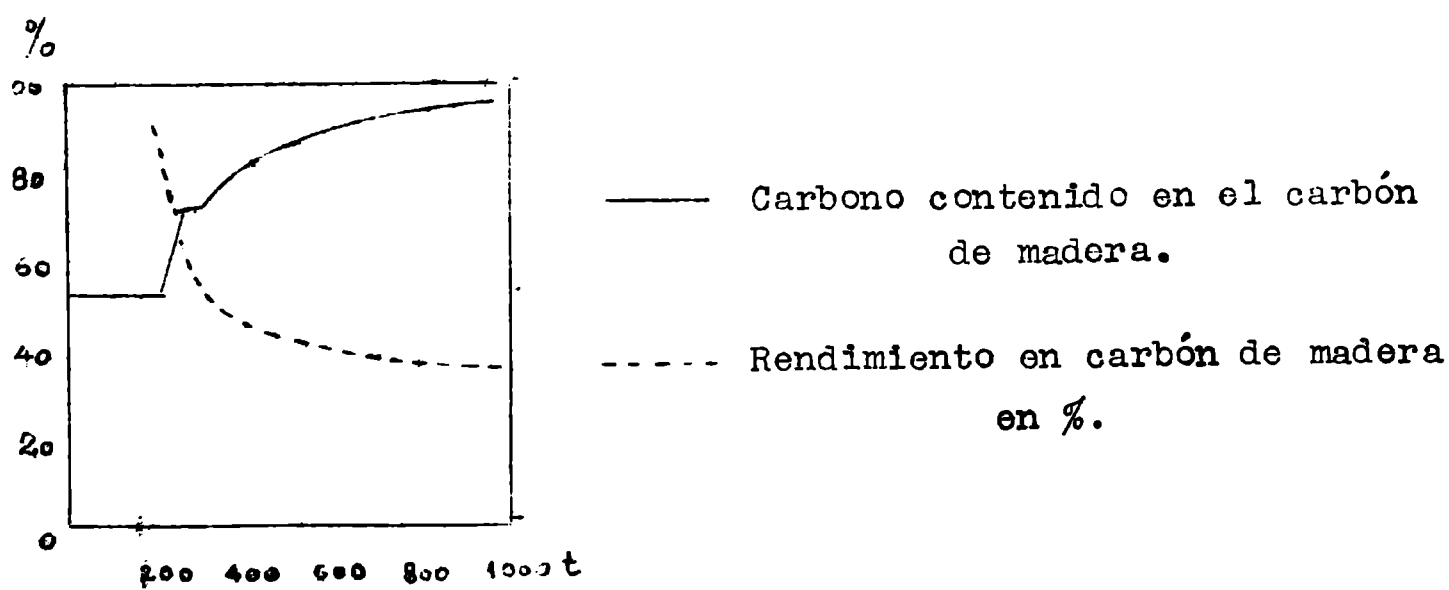
El residuo dejado en la retorta se enriquece en carbono a medida que aumenta la temperatura, al mismo tiempo que disminuye el hidrógeno, el oxígeno, el nitrógeno, etc., y aumentan las cenizas.

Ulmann (4) da un gráfico que transcribe, en el que representa el rendimiento en carbón de madera y el contenido de carbono en el mismo en función de la temperatura, gráfico que se puede construir en base a los datos de Violette:

Composición y rendimiento del carbón de madera obtenido a di--

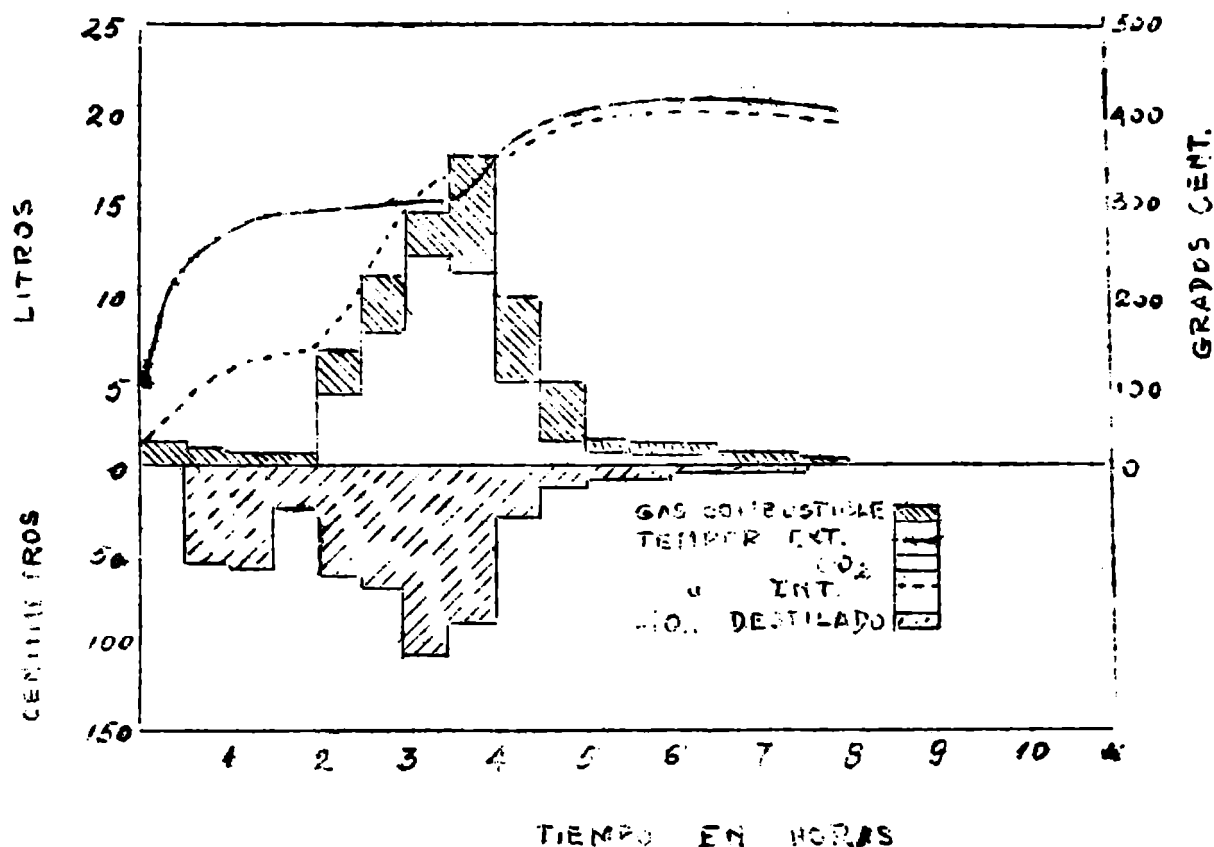
versas temperaturas.

Temperat. de carbonizac. °C	Contenido del carbón de madera en %			Rendimiento en carbón de made- ra %
	C	H	O	
200	52,3	6,3	41,4	91,8
250	70,6	5,2	24,2	65,2
300	73,2	4,9	21,9	51,4
400	82,7	3,8	13,5	37,8
500	89,6	3,1	6,7	35,0
600	92,6	2,6	5,2	31,0
700	93,7	2,4	4,8	28,7
800	95,8	1,0	3,3	26,7
900	96,1	0,7	3,2	26,6
1000	96,6	0,5	2,9	26,5



El caracter exotérmico de las reacciones que se cumplen en la destilación de la madera fué luego estudiado por Chorley y Ramsay,

siguiéndole a ellos un trabajo muy completo de Klasen, von Heides-
tein y Norlin (5), del cual Hewley (6) ha hecho un gráfico com-
pendiando en él los datos obtenidos por Klasen, y que es el si-
guiente:



Se observa que el máximo de producción del destilado se halla antes de los 300°C y que el máximo de producción de gas se encuentra en el período exotérmico, aunque él no corresponde al máximo de anhídrido carbónico. Por otra parte se observa que la temperatura exterior e interior marchan paralelas y casi iguales a partir del segundo período, en el cual el calor producido por la reacción exotérmica estabiliza la temperatura interior.

En el primer trabajo Klasen no daba detalles de los productos secundarios formados, como el alcohol metílico, ácido acético y alquitrán, lo que realizó en un segundo trabajo. Este fue realizado a muy bajo vacío (a vacío catódico, 0,1 mm. de Hg- y a vacío profundo -5 mm. de Hg-) y en muy corto tiempo, para prevenir reacciones secundarias. Los productos obtenidos fueron distintos

especialmente en la cantidad y composición del alquitrán y del carbón, (ver pág. 60).

Como lo aclara muy bien Hawley en su libro, no es posible comparar los resultados obtenidos por Violette y los obtenidos por Klason, porque las experiencias realizadas por éstos autores fueron hechas con distintos principios de técnica. El primer inyector en la retorta vapor sobrecalentado y segundo trabajó con vacío.

Barillot dió cuenta de sus numerosas experiencias sobre los rendimientos de diversas maderas, en ácido acético, alcohol metílico, alquitrán, carbón y gas. El da una tabla donde anota hora por hora las temperaturas, que constatan la salida de gas, y la composición del destilado.

Las cifras subrayadas son las que corresponden a la hora del comienzo del desprendimiento del gas. El cuadro es el siguiente (7):

	Corteza y madera de haya.		Haya	Abedul
	Temp.	Aceti.	Tem.	Temp.
Comienzo de la dest.	100°C		105°C	115°C
1 hora después	100	0,96 %	115	125
2 " "	104	1,92	115	125
3 " "	103	2,16	117	128
4 " "	105	2,76	118	130
5 " "	107	5,40	<u>122</u>	154
6 " "	120	18,76	150	167
7 " "	<u>118</u>	18,34	158	189
8 " "	147	19,40	192	210

Sigue en la página siguiente

	Corteza y madera de haya		Haya	Abedul
	Temp.	Aceti.	Tem.	Temp.
9 horas después	150	35,20	218	250
10 " "	170	19,63	268	268
11 " "	192	11,28	Fin	Fin.
12 " "	206	8,40		
13 " "	211	3,60		
14 " "	225	1,20		
15 " "	Fin			
<u>Obtenido por 100 Kg</u>				
<u>de madera</u>	Kg		Kg	Kg
Acido	5,9		---	3,72
Alcohol	2,15		"	1,375
Alquitrán	2,7		"	1,375
Carbón	23,2		"	22,5

Este cuadro muestra que existe un máximo en la producción de ácido que se obtiene a la novena hora y que corresponde a una temperatura de 150°C. El gas como lo muestra la tabla, se desprende en un momento dado el que es variable con las especies y con la humedad.

Este trabajo de Barillot, dice Mariller, que data del año 1896, está como nosotros lo hemos comprobado, confirmado por los recientes trabajos americanos (Palmer, Hawley). Es evidente que Barillot ha registrado temperaturas inferiores a las reales debido sin duda a un mal emplazamiento del termómetro lo que provoca un enfriamiento.

Adams y Hilton (8) han estudiado los productos de la destilación en retortas calentadas por aceite, entre los 160°C y los 360°C, encontrando que el máximo de alcohol y de ácido acético, se encuentran para el primero entre los 290/300°C y para el segundo entre los 280/290°C, correspondiendo la máxima producción de alquitrán al intervalo de temperaturas comprendidas entre los 290/300°C.

Un trabajo posterior a estos y moderno es el debido a Othmer y Schuring (9) que trabajan sobre la madera de maple, con distinto contenido en humedad. Para controlar la rapidez de la carbonización, han tomado las temperaturas cada 5 minutos en los primeros 45 y después durante toda la carbonización en intervalos de 15 minutos cada uno.

Las muestras de gas fueron tomadas cada 15 minutos. Las muestras de condensado fueron tomadas tan pronto como se llena la trampa, y ello ocurre en intervalos de 15 a 50 minutos, según el tipo de corrida. El condensado fué dejado decantar 24 horas, para que se separe el alquitrán.

Las conclusiones a que llegan los autores son.

1).- En todos los casos los máximos correspondientes al alcohol metílico y al ácido acético se corresponden.

2).- En todos los casos el grado de evolución del ácido acético y del metanol es controlado por la temperatura.

3).- Una alta temperatura final aumenta los rendimientos en ácidos y alcohol metílico, alrededor de un 10 %, dando un rendimiento bajo en carbón, siendo este muy seco, y aumentando los rendimientos de metano e hidrógeno.

4).- Carbonizaciones rápidas a altas temperaturas dan muy alta proporción de evolución de productos, bajos rendimientos en ácido y metanol y altos rendimientos en gases de madera.

5).- Aumentos lentos de la temperatura de carbonización sobre los 400°C dan un alto rendimiento de metanol y ácido acético, independientemente del tiempo de estacionamiento antes de ser usada la madera.

Las conclusiones de éste trabajo no concuerdan en parte con los resultados logrados por Adams y Hilton, por cuanto en el trabajo de éstos últimos los máximos de alcohol y ácido no corresponden a la misma temperatura. Sin embargo no siendo estrictos en cuanto a la interpretación de las conclusiones de Othmer y Schuring los resultados de Adams y Hilton encuadran más o menos dentro del cuadro general de las condiciones dadas por éstos.

Otro trabajo moderno que han realizado Merrit y White (10), que hacen las carbonizaciones con madera de roble. Realizan 9 corridas desde los 205°C hasta los 450°C, haciendo dichas corridas, como también las hicieron Othmer y Schuring, en distintos tiempos de calentamiento. Además trabajan con atmósfera de vapor, es decir carbonizan la madera en un horno calentado eléctricamente, al cual se le manda una corriente de vapor sobrecalentado a la presión atmosférica. Se observa en sus cuadros que el máximo de ácidos totales corresponde a las temperaturas 280/400, igual acontece con el metanol y ácido acético, con lo que se cumple uno de los puntos de las conclusiones a la cual llegó Othmer y Schuring en el año 1941. El máximo rendimiento en furfural corresponde sin embargo a la temperatura de 260°C.

Como se observa, estos resultados no concuerdan absolutamente con los obtenidos por mí. Un análisis de las condiciones en que se han efectuado las carbonizaciones, dan sin embargo una respuesta lógica a estos resultados. Este trabajo se ha hecho con un tiempo base de 2 horas 30 minutos, para todas las corridas efectuadas. La observación de la tablas de Othmer y Schuring de-

muestran que no se ha tomado tiempo base para las carbonizaciones, e igual se puede decir para el trabajo de Merrit y White, por otra parte estos últimos además de trabajar con vapor sobrecalentado, dejan la temperatura constante durante 10 horas una vez lograda la que se quiere llegar.

Esta claro entonces que si bien las primeras carbonizaciones han sido hechas aumentando lentamente la temperatura, las últimas se han realizado aumentándola rápidamente, y entonces se cae dentro de las leyes empíricas de la destilación de la madera para las carbonizaciones rápidas.

Como antes había hecho notar los rendimientos en ácido acético, metanol, acetona, etc., depende no sólo del tipo de división en que la madera se carga en la retorta, sino también del tipo de madera que se trate. El siguiente cuadro, nos da una idea de los rendimientos de algunas maderas duras argentinas: (11)

Madera	Piroleñosos	Alquit.	Carbon	Acético	Alcohol.	Acetona
Quebracho color.	41,41	2,19	39,87	3975,4	531,8	177,7
Nogal Tucumano	39,28	7,38	32,31	3770,9	962,7	170,5
Lapacho	42,16	8,33	31,83	6324,0	1044,3	181,7
Tipa	42,17	5,88	31,95	4048,3	1109,1	206,2
Guayaibí	36,27	6,55	35,61	5060,5	1820,3	135,3
Cancharana	40,60	5,02	34,59	5115,6	933,0	171,3
Quebracho blanco	44,30	7,50	35,76	6910,8	1832,7	179,4
Cedro	42,24	6,50	31,37	3548,2	819,5	214,6
Petereby	44,64	4,87	33,14	7231,7	1789,6	256,2
Viraró	46,60	3,70	33,80	6990,0	1285,2	232,1
Palo santo	33,42	7,23	29,85	3409,9	1024,3	160,1
Algarrobo	49,95	3,49	36,28	6824,1	883,7	146,4

De la observación del cuadro anterior se concluye que la madera que ofrece las mayores conveniencias para ser usada en la destilación seca, es la de quebracho blanco, que da los mayores rendimientos en carbón, alquitrán y alcohol metílico. Su rendimiento en ácido acético sin embargo, sin ser bajo no puede ser comparado con los que da la madera de petereby. Le sigue luego la madera la petereby, que tiene gran rendimiento en acético, la de guayai-by, viraró, etc.

ENSAYOS DE ACCION CATALITICA

Se trató ya desde hace muchos años (1918) de aumentar los rendimientos de los productos de la destilación de la madera, empleando no ya vacío, ni sobrepresión, ni vapor sobrecalentado, sino con el uso de agentes químicos, cual sería la humectación de la madera a tratar, con soluciones de diversa naturaleza, queriéndose llegar así a obtener un acelerador específico, de modo de poder variar los rendimientos en ácido, alcohol, carbón, etc según conviniera.

El primer trabajo de esta naturaleza lo realizó Palmer (12) quien destila virutas de maple y haya, que han sido tratadas previamente por ebullición y enfriamiento posterior, con una solución de ácido fosfórico. Con 7,6% de ácido fosfórico, el maple muestra un considerable aumento en el rendimiento en alcohol, pero no en ácido acético. El haya tratada con ácido fosfórico del 4,8 al 9,7% da un gran aumento en el rendimiento de alcohol y de ácido

Hawley (13), prosigue los trabajos de Palmer, haciendo corridas con aserrín de maple y roble blanco, al que trata por distintos reactivos químicos y luego lo hace briquetas, haciendo después otras corridas con bloques de las mismas maderas.

Para el caso primero, los resultados son los siguientes:

ASERRIN TRATADO Y HECHO BRIQUETA

Catalizador		Alcohol %	Acético %	Observaciones
Nombre	%			
MAPLE				
-----	-----	1,61	5,22	Promedio de 4 cor
H ₃ PO ₄	0,5	1,51	5,67	" 2 "
"	1,0	1,24	5,39	
"	1,5	1,55	5,40	
(OH) ₂ Ca	60% OCa	2,45	0,48	
O Ca	60	1,94	0,65	
CaCO ₃	40% OCa	2,08	4,69	
"	20% OCa	1,95	5,13	Prome ic 2 cor
"	10% OCa	1,80	5,20	
Na ₂ CO ₃	20	0,84	0,21	
"	10	2,00	2,40	Promedio 2 cor.
"	3	2,06	4,25	" 3 "
"	1,5	2,39	5,26	" 3 "
"	0,5	1,61	5,32	" 2 "
ROBLE BLANCO				
-----	-----	1,17	4,91	
Na ₂ CO ₃	0,5	2,58	5,09	Media de 2 corr.
"	1.-	1,99	5,86	
"	1,5	2,47	5,40	
Fe O _{2 3}	10	1,16	3,78	
MgO	20	1,21	3,57	
Mg Cl ₂	10	0,49	---	

Se concluye que estos resultados hechos sobre aserrín, no concuerdan con los obtenidos por Palmer, por cuanto el agregado del ácido fosfórico no aumentan absolutamente los rendimientos en alcohol, aumentando levemente los de ácido acético, es decir lo contrario que encontró Palmer.

Por otra parte el calcio aumenta el rendimiento en alcohol pero disminuye el del ácido, y el carbonato de sodio al 1,5% aumenta el rendimiento en alcohol dejando constante el del ácido.

En el caso del trabajo realizado sobre bloques de madera, Hawley los trató con soluciones de carbonato de sodio. Se consiguió así un aumento del alquitrán sedimentado y una disminución del alquitrán soluble, con la madera de roble; habiéndose obtenido un aumento en el rendimiento de alcohol y una disminución en el de ácido acético, (comparable con el caso anterior).

Los blocks fueron tratados por carbonato de sodio a una presión de 100 libras hasta que la penetración de la solución fuera uniforme, en unos casos, y en otros se empaparon. Los resultados obtenidos figuran en la tabla de la página 52.-

En 1854 Fremy observa que la madera destilada en presencia de 8-10 partes de cal da grandes rendimientos en acetona. Estos resultados fueron confirmados por Basset, el que dijo que la madera da un rendimiento del 26% en acetona y otras cetonas cuando se la destila con $1\frac{1}{2}$ - 2 partes de cal. Hawley estudió esto destilando aserrín, haciendo briquetas previamente con él. Los resultados obtenidos por éste se pueden ver en la tabla de la página 50, lo que demuestra que se disminuye el rendimiento en acético se aumenta el del metanol, pero según él (14) no se aumenta el rendimiento en acetona.

Las causas del aumento del rendimiento del alcohol fue encon-

Na ₂ CO ₃	Tratamiento	Alquitran decanzado %	Alquitran disuelto. %	Líquido piroléñoso %	Carbón %	Gas %	Alquitran total %	CH ₃ -COOH %	CH ₃ -OH %
-----	-----	4,2	7,5	32,6	46,6	16,7	11,7	5,56	1,2
0,52	presión	5,1	5,5	32,5	42,5	20,0	10,5	4,71	1,85
1,03	presión	5,1	4,7	31,2	42,3	21,5	9,7	5,58	1,79
1,26	empapado	5,2	6,7	32,1	43,4	19,4	11,9	5,66	1,4
ROBLE BLANDO									
MAPLE.									
-----	-----	5,0	9,0	38,8	38,7	17,5	14,0	7,65	1,67
0,68	presión	6,3	4,0	35,8	36,3	21,4	10,3	5,52	2,09
1,12	presión	6,7	8,2	38,8	38,9	15,7	14,7	6,74	2,16
3,15	empapado	6,2	5,4	30,2	37,1	24,8	12,7	4,35	1,8

trato dice Hawley, y se debe a la distribución de los grupos metoxilos.

Alrededor del 70% de los grupos metoxilos de la madera original son determinados en forma reconocibles en los productos de la destilación (incluyendo el CH_4) y el resto ha sido convertido en productos donde ya no es posible reconocer los grupos metoxilos, entre ellos el alcohol metílico. Hawley hace entonces una destilación en blanco y determina los metoxilos que encuentran en el líquido piroleñoso, en el alquitrán soluble, en el alquitrán sedimentado, en el carbón y en el gas y lo mismo hace con los productos de las destilaciones hechas con tratamiento de carbonato de sodio, encontrando para la destilación en blanco un total de 4,07 metoxilos, para la destilación con $\frac{1}{2}\%$ de carbonato 3,84; para la realizada con 1% de carbonato 4,23 y para la hecha con $1\frac{1}{2}\%$, 4,10, siendo la madera de Maple la usada en las destilaciones. Aquí se demuestra que en la primera destilación efectuada con carbonato de sodio ($\frac{1}{2}\%$) hay la menor cantidad de grupos metoxilos determinados, es la que debe dar mayor rendimiento en alcohol, puesto que se han transformado en CH_3OH , cosa que se comprueba observando la tabla de la página 50.

INFLUENCIA DE LA HUMEDAD

Sabemos que la casi totalidad de la madera está formada por celulosa y agua, y que esta agua constituye el principal elemento celular, radicando su importancia, en la nutrición del vegetal porque lleva parte en disolución, parte en suspensión el material nutritivo de la misma, y las sustancias de reserva.

El tenor de agua de las diferentes maderas ofrece un interés particularísimo como factor importante en la destilación de la madera.

El agua que encierra la madera presenta dos inconvenientes diferentes (15): 1) El agua que contiene la madera debe ser vaporizada, lo que significa un gasto de calor y de tiempo, y también una dilución grande del alcohol crudo y del ácido.

2) La penetración del calor y la salida de los productos de la destilación es dificultada, lo que puede originar entonces productos secundarios inútiles.

De esto se concluye de que para que se realice una buena destilación seca de una madera, es muy conveniente que ésta tenga el menor tenor de humedad posible. Hawley (16) dá como madera conveniente, y satisfactoria para la destilación, a aquella que tiene de 6 a 8 meses de estacionamiento, y secado al aire, con un contenido de humedad del 15-20%.

La madera varía el contenido en humedad según la estación en la cual se la corte. La mejor época para realizar esta operación es durante el invierno, porque en el verano y en la primavera, comienza la vida activa del vegetal lo que aumenta su contenido en agua (savia).

Se ha estudiado la forma en que la madera pierde el agua a medida que transcurre el tiempo de estacionamiento. Chevandier, estudió, la pérdida de agua, de los árboles estacionados, poniendo a secar tronco, por un lado, ramas gruesas por otro, y por último ramas finas. Klar (17) da también una tabla a dos columnas; una de ellas indica la media anual de agua, contenida en la madera, y la otra da los extremos observados. De la observación de esas tablas resulta que no puede darse una regla normal relativa al tenor de humedad de la madera recientemente cortada, pero que luego de cierto tiempo de estadía, establece para el tenor de agua de varias maderas un número casi constante que oscila en el 20%.

Generalmente las usinas de carbonización de madera, utilizan grandes tuneles secadores, donde las maderas se llevan a una humedad conveniente. Se podría pensar que como consecuencia de esa sustracción de agua a la madera, se produjese una pérdida de ácido acético, lo que ocasionaría una disminución en los rendimientos finales. Se ha demostrado sin embargo que las pérdidas de ácido acético durante el periodo previo de desecado es ínfima. Así Mariller ha observado (18) en una usina que trabajaba madera resinosa (pino con 30% de agua), en retortas horizontales, que extraía a menos de 180°C el 10 ó 12% del agua, que la titulación de las mismas no daban más que 0,15% de ácido.

Así para 4.100 Kg. de madera, una experiencia da 400 litros de agua, que titulada resultó:

$\frac{1}{2}$	horas	después	del	calentamiento	de	la	retorta	0,069%
2 $\frac{1}{2}$	"	"	"	"	"	"	"	0,081%
4	"	"	"	"	"	"	"	0,126%
6	"	"	"	"	"	"	"	0,210%

En otra experiencia, la temperatura fué un poco más elevada (180°C de calentamiento), recogién dose en 6 horas 456 litros cuyo análisis resultó:

1	horas	después	del	calentamiento	0,138%	
2	"	"	"	"	0,138%	
3	"	"	"	"	0,186%	Riqueza media
4	"	"	"	"	0,312%	(por análisis)
5	"	"	"	"	0,630%	0,228%
6	"	"	"	"	1,282%	

Así mismo termina diciendo Mariller, en este último caso la

pérdida en ácido acético no corresponde más que a 0,250 Kg., de ácido por tonelada de madera, cosa que es despreciable.

Falmer (19) y Cloukey han estudiado el efecto de la humedad de la madera, en carbonizaciones realizadas metódicamente y en carbonizaciones en las cuales se ha tenido en cuenta el efecto de la temperatura.

Los resultados obtenidos por estos autores confirman que una madera da tanto mayor rendimiento, cuanto mejor es llevada la destilación, y que la humedad, influye a veces aumentando y a veces disminuyendo los rendimientos. Parece por otra parte que en los límites examinados, la influencia del agua no tiene una importancia considerable sobre los rendimientos, después de estas experiencias.

Mariller ha hecho experiencias al respecto (20) sobre maderas Argentinas, secadas lentamente al aire. Dice textualmente:

La madera N^o 1 es de Anchico blanco, la N^o 2 de Rabo de Macaco y la N^o 3 de Comboata. Como se observará más abajo estas maderas contenían, la más seca 28,1% de humedad y la más húmeda 40%. Estas maderas son dejadas secar al aire durante un año luego del cual el tenor de agua baja de 10,7 a 11,7%. Los resultados obtenidos son:

	Madera I		Madera II		Madera III	
Agua - - - - -	40,34	11,73	33,5	11,2	28,1	10,66
REND. % DE MADERA SECA						
Líquido piroleñoso....	37,49	36,29	38,2	34,4	36,5	34,9
Alquitran.....	6,40	7,80	6,7	8,2	4,2	7,2
Carbón de madera.....	30,40	33,20	31,2	36,5	33,9	38,4
Gas y pérdidas.....	25,71	22,80	23,9	20,8	25,4	19,5
Acido acético.....	4,54	3,23	4,77	4,83	2,8	3,52
Metanol.....	1,36	1,98	1,51	1,97	1,23	1,72

Concluiremos por lo que precede que en todos los casos la madera seca ha dado por 100 de materias secas, un mejor rendimiento tanto en ácido acético, como en metileno, que la madera húmeda.

Estos resultados confirman, por lo menos para estas tres maderas que el secado lento, en vez de ser un inconveniente, es una ventaja porque a pesar de que los rendimientos son aumentados, el volumen líquido es menor, lo que disminuye considerablemente el gasto de combustible.

Dice por último Mariller: "no pretendemos que estos resultados establezcan de una manera irrefutable la influencia nefasta del tenor de agua en todos los casos, pero estimamos sin embargo que ellos permiten hacer las más expresas reservas concernientes a la generalización que hemos visto hacer a los resultados de Palmer relativos a la influencia de la humedad".

El tiempo de estacionamiento, y la forma de secar la madera al aire ha sido estudiado también por Othmer y Schuring (1) los que llegan a las siguientes conclusiones:

Los rendimientos de ácido y metanol son los mismos para maderas de 1-3 y 15 meses de estacionamiento. Rendimiento de las maderas de 7 meses son considerablemente alto para carbonizaciones lentas y rápidas. Ninguna explicación puede ser dada excepto que la madera fué cortada durante el verano, cuando la madera crece más rápidamente, mientras que la madera de 1-3 y 15 meses fué cortada durante más o menos los períodos durmientes del ciclo anual de los árboles.

Maderas jóvenes bajo las mismas condiciones de control dan grandes cantidades de CO_2 , CO , CH_4 , H_2 y no saturadas que las maderas viejas.

El aumento de los rendimientos en ácido y metanol pueden ser debidos al diseño del equipo de carbonización, como se compara a retortas horizontales y/o al diferente tiempo requerido, debido a las pequeñas cargas. Una conclusión posible es que un sistema continuo, diseñado en pequeñas paradas, puede ser ventajoso en altos rendimientos debido a las más rápida carbonización y mejor control de los métodos óptimos y del rango de calentamiento.

INFLUENCIA DEL TIEMPO.

Todo lo que se diga sobre la influencia del tiempo, puede resumirse en dos reglas fundamentales:

1) Carbonizaciones realizadas a bajas temperaturas y lentamente, rinden gran cantidad de metanol, ácido acético y acetona.

2) Las carbonizaciones efectuadas rápidamente, a altas temperaturas rinden gran proporción de gases.

Entre estos dos extremos está comprendido un conjunto de modificaciones de las variables tiempo y temperatura, que facilitan la orientación de la destilación, hacia los subproductos deseados

Es lógico que una carbonización lenta a baja temperatura permita a los productos complejos de la destilación desprenderse sin alteración dando rendimientos elevados en esos productos.

Si la temperatura se aumenta rápidamente, estos productos complejos que se separan, llegan a la superficie, y allí se desdoblan por efecto de la alta temperatura en productos más simples, que son más estables. A esta acción de descomposición se suma la acción reductora del carbón que está al rojo.

Uno de los autores que más estudió el efecto del tiempo en las carbonizaciones fué Senfft (21), que hizo destilaciones lentas y rápidas con el mismo tipo de madera. Ya en estas experiencias se ve que una destilación "regulada", rinde más en subproductos (acético y metanol) que una destilación que no lo es, observándose también en la tabla, que las destilaciones rápidas, tienen un mayor rendimiento de gas.

Palmer también estudió, utilizando una retorta con un baño de aceite especial, las carbonizaciones incompletas de las maderas de arce, haya y abedul, en operaciones controladas y no controladas,

definiendo como "control", la máxima producción de la destilación, a llevarse a cabo con la mínima temperatura posible, siendo mínima la variación de la temperatura durante la etapa isotérmica crítica.

Palmer obtiene los siguientes resultados (22):

Madera		Acido acetico	Metanol
Arce	operación regulada	5,76	2,31
	operación no regulada	5,65	1,59
Haya	operación regulada	6,28	2,15
	operación no regulada	5,77	2,04
Abedul	operación regulada	6,87	1,75
	operación no regulada	6,54	1,63

Estos resultados se explican, si consideramos que llevando a la madera a una temperatura elevada, el anhídrido carbónico formado y el agua vaporizada, se disocian en contacto con el carbón rojo, dando el primero óxido de carbono, por absorción de una cantidad igual de carbono la que tiene, y dando el segundo óxido de carbono e hidrocarburos por combinación, primero de su oxígeno con el carbono y segundo por combinación de su hidrógeno con el carbono. Por esta misma razón, deberá preferirse para destilar la madera seca al aire, a la recientemente cortada o transportada por flotación en los ríos susceptible de disminuir el rendimiento en carbón.

Estas experiencias han sido confirmados y completados por Borghesani (23) las que muestran las variaciones obtenidas tratando los troncos, las ramas gruesas y las ramas finas, mediante carbonizaciones lentas y rápidas, trabajando sobre madera de castaño.

Diremos por último que Klason también estudió el efecto del tiempo confirmando los resultados de Senfft y de Palmer. Este autor carbonizó durante 3, 8, 16 horas y 14 días, llegando a los siguientes resultados (para 3 horas y 14 días):

	3 horas	14 días
Carbón.....	25,51 %	39,44 %
Alquitrán.....	18,00	1,80
Acido acético	6,50	6,48
Acido fórmico	0,71	0,33
Alcohol metílico	1,49	1,41
Acetona.....	0,16	0,35
Formol.....	1,00	0,80

Observamos que la influencia sobre el carbon es en este caso enorme.

INFLUENCIA DE LA PRESION.

La influencia de la presión fué estudiada por Palmer (24), que estudió el efecto de presiones elevadas y por Klason (25) que hizo trabajos de destilación a bajo vacío (0,1 de mm. y 5 mm.).

En los resultados dados por Klason se observa que hay una gran disminución en el carbón y en el metanol. El ácido permanece constante y se obtiene de dos a tres veces más de rendimiento en el alquitrán, el que no se parece en nada al alquitran habitual.

	Vacio estódico	Vacio profundo
Carbón.....	19,83%	19,54%
Alquitrán.....	43,66	37,18
Acido acético.....	7,05	7,05
Acido fórmico.....	2,40	2,30
Metanol.....	2,40	1,20
Acetona.....	2,40	0,03
Formol.....	1,27	1,20

Los resultados de Palmer (26) demuestran que la presión hace disminuir la cantidad de ácido acético, el alcohol permanece constante, aumenta el carbón y disminuye el alquitrán aumentando por último la cantidad de gas.

De todo esto se saca en conclusión que no se puede dar una regla que nos indique la acción de la presión en las carbonizaciones.

BIBLIOGRAFIA.

- 1) Othmer y Schuring. Destructive destilation of Maple Wood.
Ind. Eng Chem. V 33-188 (1941).
- 2) Ullmann. Enciclopedia de química industrial. T. IX-621
- 3) Allen's Commercial Organic Analysis T III-29/39
- 3' Klar. Traité pratiques es emplois chimiques du bois. Pag. 40
Hawley. o Wood destillation. pag. 52.
- 4) Ullman. opus cit. T IX-620.
- 5) Klason, etc. Zeit, f. Ang. Chem. V 25-1205-(1909) V 27-1252
(1910).
- 6) Hawley, opus cit. pag. 53.
- 7) Mariller Ch. La carbonisation des bois, lignites et torbes,
pág. 40
- 8) Adams y Hamilton. La destilación de la madera a presión dismi-
nuida. Ind. Eng. Chem. V 6-378 (1914).
- 9) Ver (1)
- 10) Merrit y White. Pirólisis parcial de la madera de roble.
Ind. Eng. Chem. V 35-297 (1943)
- 11) Magnin. opus. cit. pag. 109 (Cuadro 1)
- 12) Palmer. Efecto de catalizadores en el rendimiento de productos
en la destilación destructiva de maderas duras.
Ind. Eng. Chem. V 10-264 (1918).
- 13) Hawley. Efecto del agregado de sustancias químicas a la desti-
lación de la madera. Ind. Eng. Chem. V 14-43 (1918)
- 14) Hawley.- Wood Destillation, pag. 60
- 15) Klar. opus. cit. pag. 25
- 16) Hawley.- Wood Destillation, pag. 14
- 17) Klar. opus. cit. pag. 27/28.
- 18) Mariller. opus. cit. pag. 36

19) Palmer y Cloukey

Ind. Eng. Chem. V 10-262 (1918)

20) Mariller, opus. cit. pág. 49/50

21) Mariller, opus. cit. pág. 45

22) Palmer. La influencia de la humedad en el rendimiento de los
productos de la destilación de madera.

Ind. Eng. Chem. V 7-663 (1915)

23) Mariller, opus. cit. pág. 44

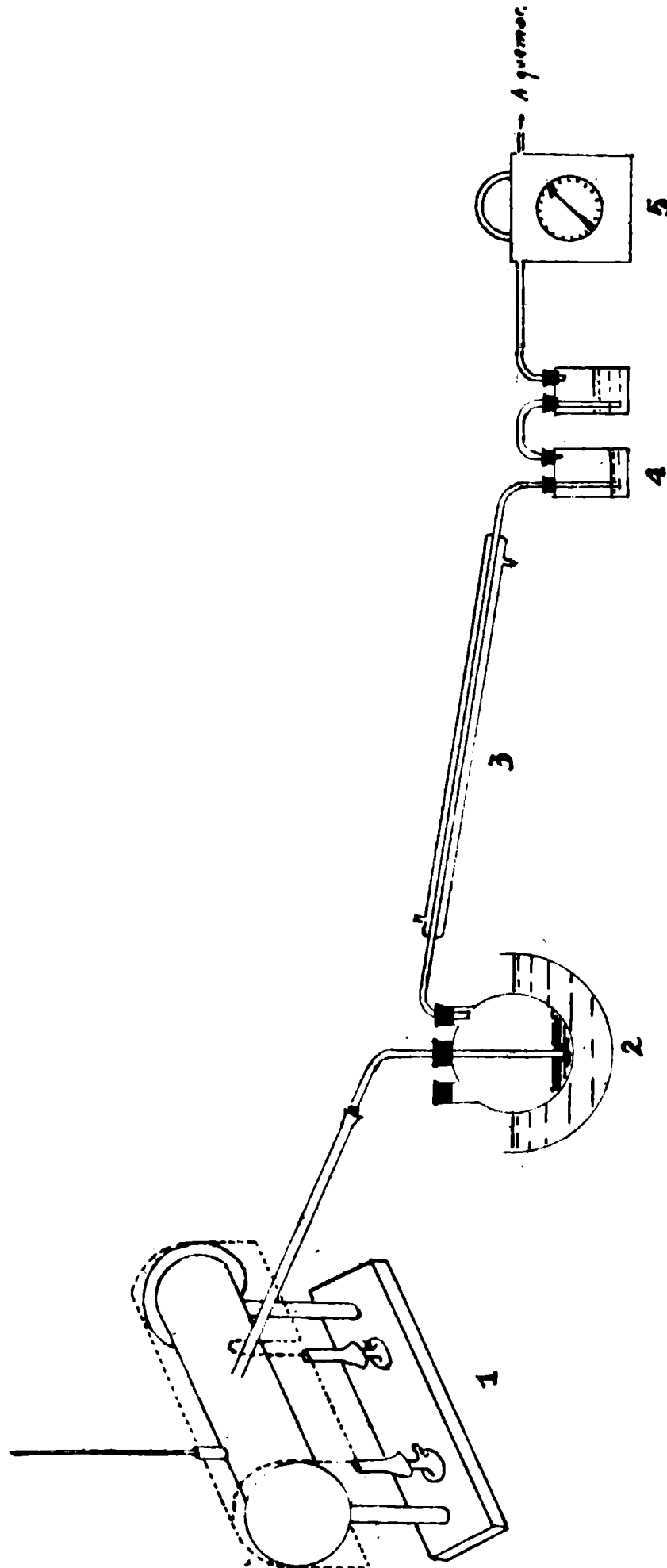
24) Ver (22)

25) Ver (5).

PARTE EXPERIMENTAL

a) APARATO USADO.

Se ha empleado para hacer las carbonizaciones el aparato que figura a continuación:



Está compuesto:

1) Una retorta de hierro, hecha con un trozo de caño de fundición, de 45 cm. de largo por 10 cm. de diámetro al que se le ha soldado el fondo y la arandela que sujeta a la tapa, como así también la vaina del termómetro con soldadura autógena. La tapa se fija a la retorta por medio de cuatro tornillos y a la que se asegura de pérdidas por medio de una guarnición de amianto, y luego se recubre con yeso.

La retorta se calienta por medio de tres grandes mecheros tipo Bunsen los que aseguran un calentamiento uniforme. El termómetro usado para controlar las temperaturas es del tipo A.S.T.M. de alta y baja destilación, según se trabaje con temperaturas menores de 300°C y menores de 400°C.

2) Un balón pirez de tres bocas, y de dos litros de capacidad que hace función de condensador primario. Este balón se refrigera por medio de agua, de modo que asegura la condensación de la casi totalidad del alquitrán y del líquido piroleñoso que destila.

3) De un condensador tipo Liebig que se agrega a continuación del balón Pírex. Este refrigerante asegura la condensación del alquitran y del líquido piroleñoso, que no lo hace anteriormente.

4) De dos frascos de Woelf de dos bocas, donde se acumula el producto condensado en (3). El contenido de este frasco, se agrega al condensado en (2), obteniéndose así el total del destilado condensable.

5) De un contador de gas que se conecta con (4).

6) De un mechero que quema los gases no condensables, (CO_2 , CO , CH_4 , etc.).

RUTINA DE UNA DESTILACION.

Se carga la retorta con la madera, previamente pesada y analizada. Se cierra herméticamente la retorta, por medio de su tapa que ajusta con cuatro bulones a tuerca y se asegura la pérdida de la misma recubriendo la guarnición con una mezcla de yeso y amianto. A la retorta entonces se le coloca la cubierta de latón, (que asegura la calefacción uniforme) y se conecta el tubo de desprendimiento de la misma al balón pirez, por medio de un codo de vidrio.

Se termina de conectar el aparato según el esquema de la hoja anterior, teniendo cuidado de colocar entre el frasco de Wolff final y el contador de gas un frasco de burbujeo con agua para condensar los rastros de alquitrán que pasan con los gases y que ensuciarían el medidor de gas.

Una vez armado así el aparato se dá agua a los condensadores y se coloca el termómetro en la vaina, comenzandose el calentamiento, tomando las lecturas de las temperaturas cada cinco minutos.

El líquido que destila no lo hace antes de los 150°C (leídos en el termómetro de la retorta) y es agua, pasando, luego, los demás componentes.

El líquido que se obtiene en el balón y en frasco de Wolff se juntan en probeta y se deja de un día para otro a efectos de hacer las lecturas y determinaciones.

El desmuestre de gas se efectúa según las planillas que figuran más adelante.

Después de terminar la destilación, se deja enfriar la retorta, se saca el carbón y se pesa, obteniéndose así el porcentaje.

b) PLAN DE CARBONIZACIONES EXPERIMENTALES.

Se hicieron 13 corridas experimentales con quebracho blanco dos con guayacan y una con jacarandá. La marcha de las temperaturas o lo que es lo mismo el control de la carbonización, figuran en los gráficos correspondientes para cada una de las experiencias efectuadas. Indudablemente que se ha tratado dentro de lo posible de reproducir la curva "tipo" de destilación, para que de ese modo los resultados sean comparables, porque como lo dicen todos los autores citados en este trabajo, es imprescindible controlar la temperatura de la retorta a efectos de que la marcha sea regular; de lo contrario, los resultados son disparos. Este control de temperatura no es el único factor que condiciona (como se ha dicho antes) los rendimientos de la destilación, sino que ellos son influidos también por el tamaño de la madera cargada. Se ha tratado dentro de lo posible al realizar la experiencia que los trozos fueran lo más regulares posibles, siendo obtenidos hachando trozos de quebracho. No se les cortó con sierra porque a pesar de que se hubiesen obtenido todas cargas iguales, la madera serrada, tiene el defecto de grafitarse y entonces es difícil concluir de sacar los volátiles del carbón. Eso es lo que sucedió con la madera de guayacan, que destilé a la que a pesar que se calentó con toda la llama de los mecheros no fué posible llegar a los 400°C.

Las temperaturas logradas en las trece corridas experimentales realizadas con quebracho blanco son las siguientes: 205, 215, 226, 235, 250, 260, 270, 285, 300 y 400°C.

c) PROCEDIMIENTOS Y METODOS DE ANALISIS.

ANALISIS DE MADERA, METODOS SEGUIDOS

DETERMINACION DE HUMEDAD

- 1) Allen's Comercial Organic Analysis, T I-66
- 2) Scott, Standard Methods of Chemical Analysis T II-1338/40
- 3) Gonzalez F., Ensayos y recepción de combustibles sólidos y líquidos pag. 18.
- 4) Gill A. Gas and Fuel Analysis for Engineers, pag. 95

METODO DE LA PERDIDA DE PESO:

Una muestra convenientemente pesada que puede variar desde las décimas de gramos hasta los 100 gramos, (en nuestro caso se pesaban alrededor de 2 gs.) lo que depende de la naturaleza de la muestra es calentado a una temperatura conveniente (100-105°C), enfriada en un desecador y pesada, o bien haciendo pesadas consecutivas hasta tener constancia de peso.

La pérdida de peso multiplicada por 50 nos da la pérdida por ciento es decir la humedad.

METODO DE DESTILACION. DEAN-STARK.

Como aparato de destilación un frasco de vidrio o una hervidora de metal, puede ser usada. Hemos usado un balón de vidrio. Se le agrega al balón una trampa de Dean-Stark de capacidad de 10 ml., y a él un condensador de bolas que hace de reflujo.

La trampa de 10 ml. es afinada desde 2 ml. hasta 0 ml. Sobre los 2 ml., el diámetro es de 18 a 19 mm. La parte inferior a 2 ml.; está calibrada en divisiones de 0,1 ml..

El solvente usado en nuestro caso es Kerosene que destila

el 98 % entre los 120°C y los 250°C.

PROCEDIMIENTO:

Para este caso se pesan 5 a 10 gramos de la muestra y se colocan en el balón del aparato conjuntamente con 200-250 ml. del solvente, se calienta y se hace hervir, regulando la temperatura de modo que caigan 2 a 5 gotas por segundo. Es imprescindible como en todos estos casos agregar un poco de parafina para evitar la espuma y algo de piedra pomez para hacer la ebullición tranquila.

Se puede agregar en el Dean-Stark unas gotas de Sudan III, para favorecer la lectura. La destilación se continúa hasta que la lectura en el aparato sea constante. Se deja 24 horas y se repite la lectura. En general con 2 y media hora de destilación es suficiente

DETERMINACION DE: VOLATILES TOTALES Y VOLATILES COKE,
CARBON FIJO Y CENIZAS.

Villavecochia. Tratado de Química. aplicada, pág.

Gonzalez F. - Ensay. y Recep. de Comb. Sólidos y Liq. pág. 20/21

Gill A. Gas and Fuel Analysis for Engineers. pág. 95/96

Guía Quím. Analítica III Curso. pág.

MATERIA VOLATILES.

En crisol, previamente tarado, se pesan 1 a 2 gramos de la madera, se tapa, y se coloca en un triángulo de pipa, calentándolo con un mechero de llama "tipo" de 18-20 cm. de largo, que no sea luminosa. Cuando se empiezan a desprender las sustancias volátiles, la llama es luminosa, dejándose de calentar el crisol cuando esta deja de serlo, poniendo entonces el crisol rápidamente, evitando mover la tapa, en un desecador donde se enfría.

Una vez frío, se pesa rápidamente, para evitar tome humedad.

VOLATILES:

Si al valor hallado de volátiles totales le restamos el peso de la humedad tenemos el peso de los volátiles.

COKE:

Por diferencia entre los volátiles totales y 100 tenemos el coke.

CENIZAS:

El crisol, una vez que ha sido pesado para determinar los volátiles, fue guardado; se coloca luego en una mufla al rojo

conjuntamente con la tapa quitada, hasta obtener cenizas blancas, logrado lo cual se lleva a un desecador hasta que se enfrie. El peso del crisol con la ceniza menos el peso del crisol da el valor de la ceniza para la cantidad de substancia pesada, la que se calcula para 100.

CARBON FIJO.

Si al valor del coke le restamos el de las cenizas se obtiene el carbón fijo.

ANÁLISIS DEL PRODUCTO DE LA DESTILACIÓN

LÍQUIDO PIROLEÑOSO, ALQUITRÁN Y ALQUITRÁN SOLUBLE

Griffin R.C. Technical Methods of Analysis, pág. 496.

El líquido que resulta de la pirolisis parcial de la madera, se pasa del balón colector a una probeta de 500 ml., de capacidad y se deja decantar durante 24 horas a efectos de que se realice la separación mecánica del alquitrán, a pesar de que en el mismo queda siempre una cantidad de alquitrán disuelto, que es el llamado alquitrán soluble. El alquitrán decantado, se separa del líquido piroleñoso, habiendo previamente hecho la lectura del volumen ocupado por el mismo. Para determinar la densidad del alquitrán se puede hacer con la balanza de Westphal.

ALQUITRÁN SOLUBLE.

El residuo que queda después de hacer la destilación del líquido piroleñoso a efectos de obtener el acético y el alcohol es el alquitrán soluble, el que se puede determinar, si se tara previamente el balón, y si se pesa después de hacer la destilación.

DETERMINACION DEL ALCOHOL METILICO

Griffin R.C. Technical Methods of Analysis pág. 496

Magnin. Destilación de Maderas Argentinas, pág. 100

Klar M. y Gautier. Traité Pratique des Emplois Chimiques du Bois. pág. 282

Dumesny y Noyer. L'Industrie Chimique des Bois. pág. 145

Perry J. Chemical Engineering Handbook. pág. 427.

PROCEDIMIENTO:

Se denomina riqueza ponderal la cifra que indica la cantidad de alcohol 100 % que está contenido en 100 Kg., del producto en cuestión. La riqueza volumétrica indica la cantidad de litros de alcohol al 100 % que está contenidos en 100 litros de producto.

Para convertir la riqueza volumétrica en riqueza ponderal se multiplica el peso específico del alcohol absoluto (0,794) por la riqueza volumétrica y se divide el número obtenido por el peso específico supuesto conocido.

Para proceder a la determinación se efectúan las siguientes operaciones: Colocar 1 litro de licor piroleñoso crudo en un balón de 2 litros. Colocar el frasco en un baño de aceite y conectar a un condensador vertical. Redestilar 500 ml., del destilado. Neutralizar el redestilado con NaOH y destilar nuevamente hasta un 50 %, (250 cc.).

Este destilado es todavía demasiado diluido para determinar el alcohol, especialmente porque todavía contiene acetato de metilo que posee un alto peso específico, que puede hacer los resultados demasiado bajos. De allí que este destilado, nuevamente neutralizado con NaOH, se redestila recogiendo 100 ml. en balón

sforado.

Parar la destilación justamente antes que se pasen los 100 ml., y enfriar a 15°5 C y hacer llegar el volumen a 100 ml., enrasando con agua destilada.

Se determina la densidad con la balanza de Westphal. Del peso específico calcular el porcentaje de alcohol metílico mediante tablas (Perry pág. 427).

DETERMINACION DE ACIDO ACETICO

Allen's Commercial Organic Analysis T I-646

Scott W. Standard Method of Chemical Analysis. pág. 2249

Griffin R.C. Technical Methods of Analysis. pág. 496

Dumesny y Noyer. L' Industrie Chimique des Bois. pág. 142

Klar M. y Gautier. Traite Practique des Emplois Chimiques du Bois. pág. 261.

Magnin. Destilación de Maderas Argentinas, pág. 99.

Esta titulación puede ser fácilmente realizada con el licor piroleñoso rectificado claro usando para esta operación una solución de NaOH N/10 y como indicador la fenolftaleína, tomando para 1 ml., de esta soda el siguiente equivalente:

1 ml. NaOH N/10 0,006 gr. de $\text{CH}_3\text{-COOH}$

Con el licor piroleñosos rectificado el virage es más o menos neta, pero él no lo es cuando el licor es el piroleñoso bruto, cargado de alquitranes, de suerte que sin dilución no se ve el virage al producirse, por formarse una coloración intensamente negra. Aún así y titulando el licor piroleñoso rectificado, se produce al llegar cerca del punto de neutralización una coloración azul obscura que pasa al violeta vinoso, cuando hay exceso de soda. Esta coloración es según (5) producida debido al alto contenido en pirocatequina del licor. Si queremos determinar el tenor de ácido acético del licor piroleñoso, por titulación directa de éste, se obtienen datos demasiados elevados, porque se titula al mismo tiempo todos los otros productos del alquitrán que se combinan con los alcalis, (ácidos de alquitrán, fenoles, etc.).

Procedimiento: Según (3)

Colocar 100 ml., del licor en una retorta pesada, colocarla en un baño de aceite y conectar con un condensador de Liebig. Colocar un termómetro en el aceite y calentar gradualmente hasta 140°C colectando el destilado en un frasco volumétrico de 250 ml.

Mantener la temperatura a 140°C. En el balón deben quedar alrededor de 10 ml., de alquitrán que todavía contiene algo de ácido acético. Las últimas trazas de ácido pueden ser pasados por una corriente de vapor manteniendo el baño de aceite a 150°C y recogiendo el destilado en el frasco con el destilado anterior.

cantidad de ácido acético se determina, por titulación con hidróxido de sodio usando como indicador la fenolftaleína. El factor a usar es el que figura al principio.

DETERMINACION DE ACETONA, METODO DE MESSINGER

Klar M y Gautier. Trat. Prac. des Emp. Chem. du Bois. pág 293

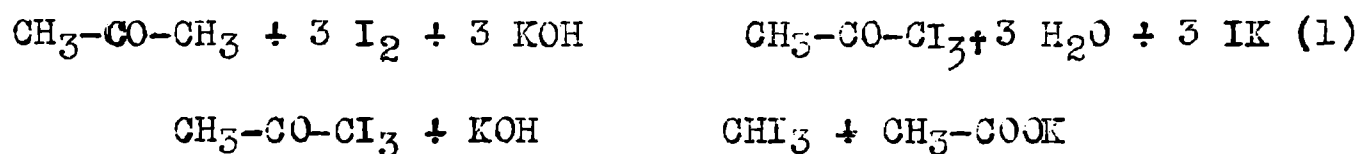
Scott W. Standard Methods of Chemical Analysis. pág. 2134

Dumesny y Noyer. L'Industrie Chimique des Bois. pág. 147

Allen's Commercial Organic Analysis. T I-109/131

Magnin. Destilación de Maderas Argentinas, pág. 101.

El método volumétrico de MESSINGER, está basado en la transformación de la acetona en iodoformo, por un exceso de iodo en solución alcalina. El método corresponde a las ecuaciones que se dan a continuación:



El iodo en exceso entra en disolución bajo la forma de hipoyodito de potasio y de ioduro de potasio, según la siguiente ecuación:



Si luego de formado el iodoformo, se acidifica el producto de la reacción, todo el iodo no transformado en iodoformo, y que se encuentra bajo la forma de hipoyodito de potasio y de ioduro de potasio, es puesto en libertad y puede ser determinado por titulación de la manera ordinaria con una solución de hiposulfito.

Soluciones necesarias:

1).- Solución de NaOH N/10

2).- Solución de iodo N/10

3).- Solución de ácido sulfúrico al 40 % en peso.

4).- Solución de iposulfito de sodio N/10

5).- Solución de engrudo de almidón.

Para la preparación de las soluciones ver Treadwell, pág.481/82 571: 567; 573.

Procedimiento:

Con una pipeta de doble afora se toman 40 ml., del líquido en el cual se ha de determinar acetona. Se coloca en un balón aforado bien lavado con agua destilada y se diluye a enrase, 1000 ml., se agita bien, se deja reposar un instante y se toman 10 ml., que se llevan a un frasco de 250 ml., con tapa esmerilada y conteniendo 50 ml., de soda, 0,1 N.

Se agrega luego 50 cc. de solución de iodo, 0,1 N medidos con una bureta, se agita de nuevo y se deja reaccionar de 15 a 20' en la oscuridad.

Al cabo de este tiempo se agrega 35 cc. de ácido sulfúrico N, y se titula la cantidad de iodo puesta en libertad con una solución 0,1 N de tiosulfato de sodio que se vierte con una bureta graduada hasta débil coloración amarilla, se agregan 2 ml., de indicador (engrudo de almidón), y se continúa titulando con cuidado hasta decoloración.

Los centímetros cúbicos de iodo combinados con la acetona resultan de la diferencia entre el número de centímetros empleados de iodo y los gastados de tiosulfato.

El factor hallado para multiplicar los cc. de tiosulfato gastados es de 0,2376.

ANALISIS DE GASES

- 1) Gill A. Gas and Fuel Analysis for Engineers
- 2) Scott W. Standard Methods of Chemical Analysis
- 3) Treadwell F.P. Tratado de química analítica
- 4) Burrel Manual for Gas Analyst
- 5) Fischer Gas-Analysis Manual

RECOLECCION DE LA MUESTRA.

- 1) pág. 4 2)- 2238 3)-658 4)- 21 5)- 12

Los gases que se desprenden ya sea del Wolff o del contador de gas se recogen en una botella, llena con agua saturada de sal.

PREPARACION DE LAS SOLUCIONES ABSORBENTES.

SOLUCION DE KOH 1:2

Un centímetro cúbico de esta solución absorbe con seguridad 40 cc. de anhídrido carbónico. No se emplean soluciones de NaOH a causa de la poca solubilidad del carbonato sódico que se forma.

Si la cantidad de anhídrido carbónico es pequeña se verifica la absorción con agua de barita valorada y se determina el exceso de Ba(OH)_2 , mediante ClH N/10 empleando fenolftaleína como indicador.

SOLUCION DE ClCu AMONIACAL.

Se agitan en un frasco cerrado 200 gr. de cloruro cuproso comercial con una solución de cloruro de amonio (250 grs. disueltos en 750 cc. de agua), se añade por cada tres volúmenes de esta solución un volumen de amoníaco de peso específico 0,910 y para conservar activa la solución se introduce una espiral de co-

bre que llegue hasta el tapón del frasco. Un centímetro cúbico de esta solución absorbe 16 cc. de CO.

(1)
MANEJO DE LA BURETA DE BUNTE. ver Treadwell pág. 723

MANEJO DEL APARATO DE THOMAS (TIPO ORSAT) (2). Treadwell pág. 723

(1) Debido a que la bureta de Bunte es un aparato de manejo universal, no describiré el modo de operación de la misma por lo que me remito a la bibliografía.

(2) El manejo del aparato Orsat es tan común que me evito de darlo.

d).- ANALISIS DE UNA MUESTRA DE QUEBRACHO BLANCO

ANALISIS DE LA MADERA

PROCEDENCIA: Villa Guillermina, Chaco Santafecino, Santa Fe.

TIEMPO DE ESTADIA: Cinco (5) meses.

Demuestre efectuado sobre una muestra de madera (tronco) descortezado.

Humedad:	14,33 %
Volátiles totales:	77,75 "
Volátiles	63,42 "
Coke	22,25 "
Carbón fijo	21,27 "
Cenizas	0,98

e) MARCHA DE LAS DESTILACIONES Y ANALISIS DE LOS GASES.

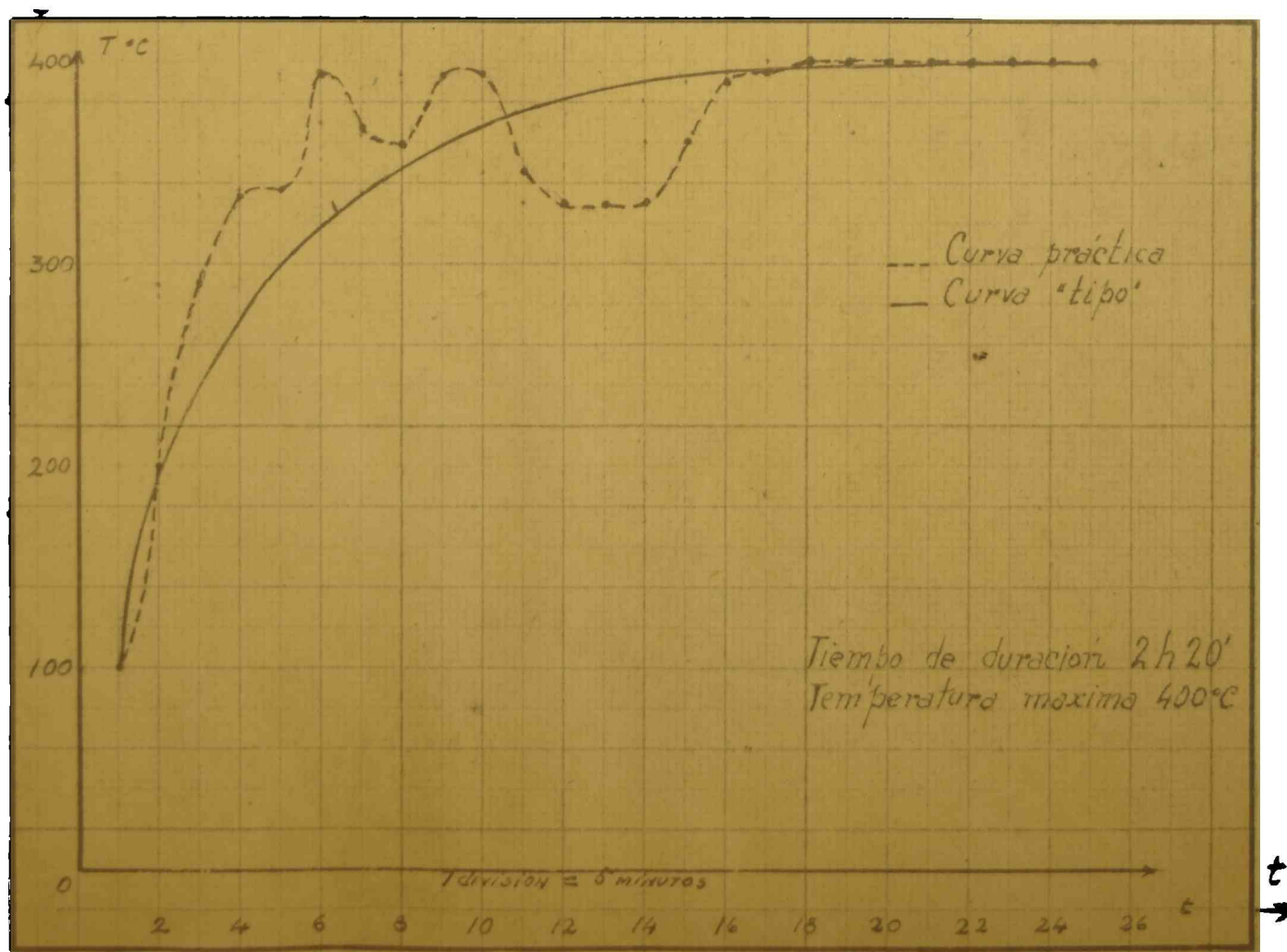
MARCHA Nº 1

Quebracho blanco, que responde a las características del análisis realizado el día 8 de Enero de 1944, que figura en la planilla de adelante.

CANTIDAD DE MADERA EMPLEADA: 935 gramos.

MARCHA DE LAS TEMPERATURAS:

15 h	25	com.ens.	16 h	20	345	17 h	20	400
	30	100		25	330		25	400
	35	200		30	330		30	400
	40	290		35	330		35	400
	45	334		40	360		40	400 ter.ens.
	50	336		45	390			
	55	394		50	395			
16 h	00	370		55	400			
	05	360	17 h	00	400			
	10	393		05	400			
	15	394		10	400			



El ensayo duró dos horas quince minutos. Se trató de llegar inmediatamente a la temperatura de destilación industrial, es decir 400°C. Se observó que al alcanzar dicha temperatura, no se desprendieron más gases, por lo que se dió por terminado el ensayo.

RESULTADO DE LA DESTILACION.

El líquido que condensó en el balón y en el frasco de Woölf fué pasado a una probeta, y dejado decantar de un día para otro, siendo realizadas las siguientes lecturas:

Líquido pirloleñoso	415 cc.	44,38%
Aceites livianos	2 cc.	0,21%
Alquitrán	85 cc.	9,09%
Carbón	240 gr.	25,66%
Gases (por diferencia)		20,46%

ANALISIS DEL LIQUIDO PIROLEÑOSO.

	s/p	s/m
Alcohol metílico	4,57 gr %	2,02 gr %
Acidez total (en acético)	7,2 gr %	3,25 gr %
Acido acético	5,7 gr %	2,57 gr %

DETERMINACION CUALITATIVA DE OTROS COMPUESTOS.

Bases pirídicas	(Cl Cd alcohólico)	contiene
Aldehidos	(Schiff)	"
Acetona	(Imbert)	"
Furfural	(Floroglucina)	"

MARCHA N^o 2

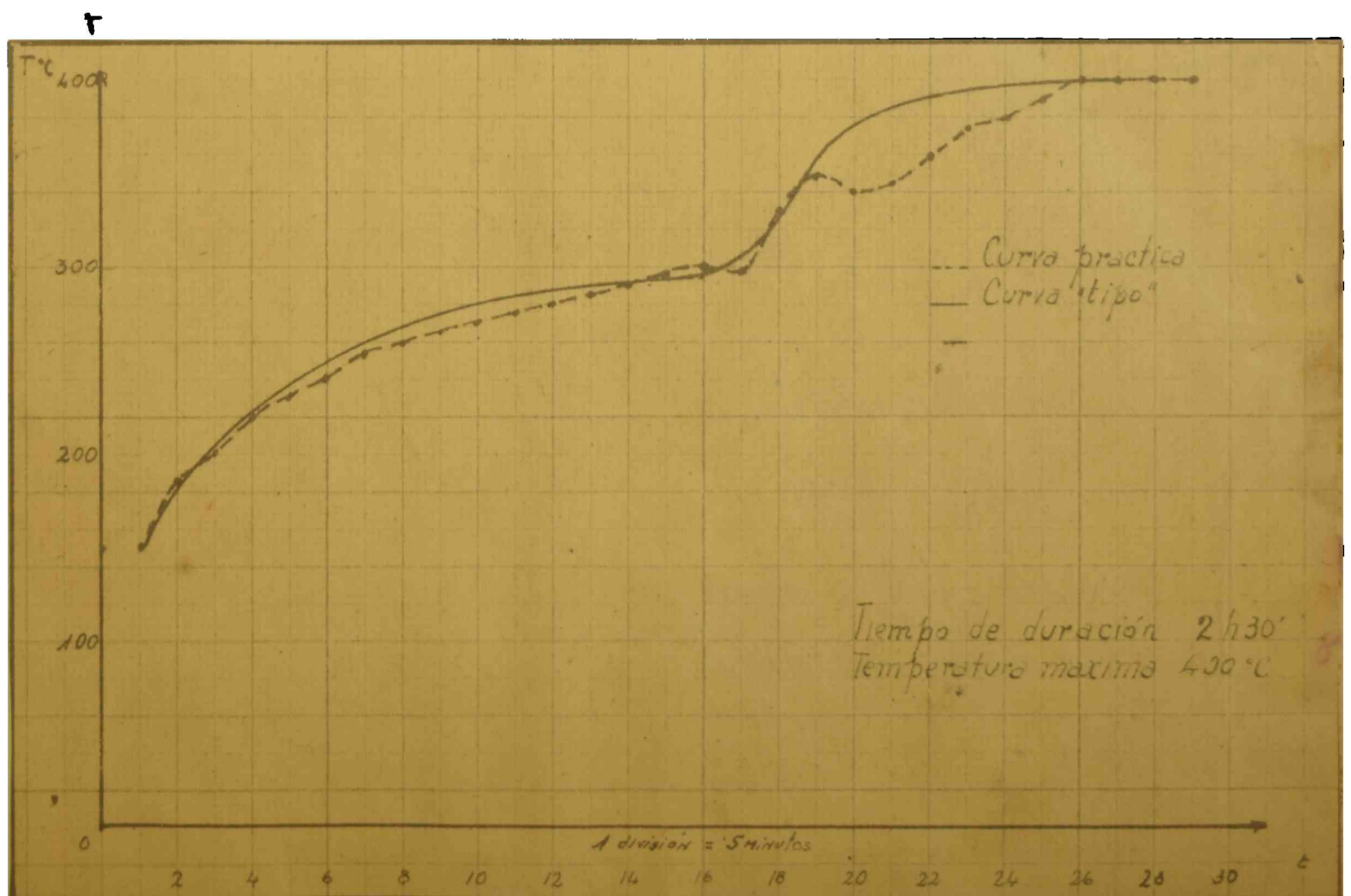
Quebracho blanco, idem anterior.

CANTIDAD DE MADERA EMPLEADA: 1.000 gramos.

MARCHA DE LAS TEMPERATURAS.

8 h 45	emp.ens.	9 h 45	272	10 h 25	335
50	150	40	277	30	340
55	185	45	282	35	345
9 h 00	200	50	286	40	360
05	220	55	291	45	375
10	230	10 h 00	297	50	380
15	243	05	300	55	390
20	255	10	297	11 h 00	400
25	260	15	330	05	400
30	265	20	350	10	400
				15	400

El ensayo duró 2 horas 30 minutos.



RESULTADO DE LA DESTILACION.

Líquido piroleñoso	425 cc.	42,5%
Aceites livianos	1 cc.	0,1%
Alquitrán	80 cc.	8,0%
Carbón	270 cc.	27,0%
Gases por diferencia		22,4%

ANALISIS DEL LIQUIDO PIROLEÑOSO

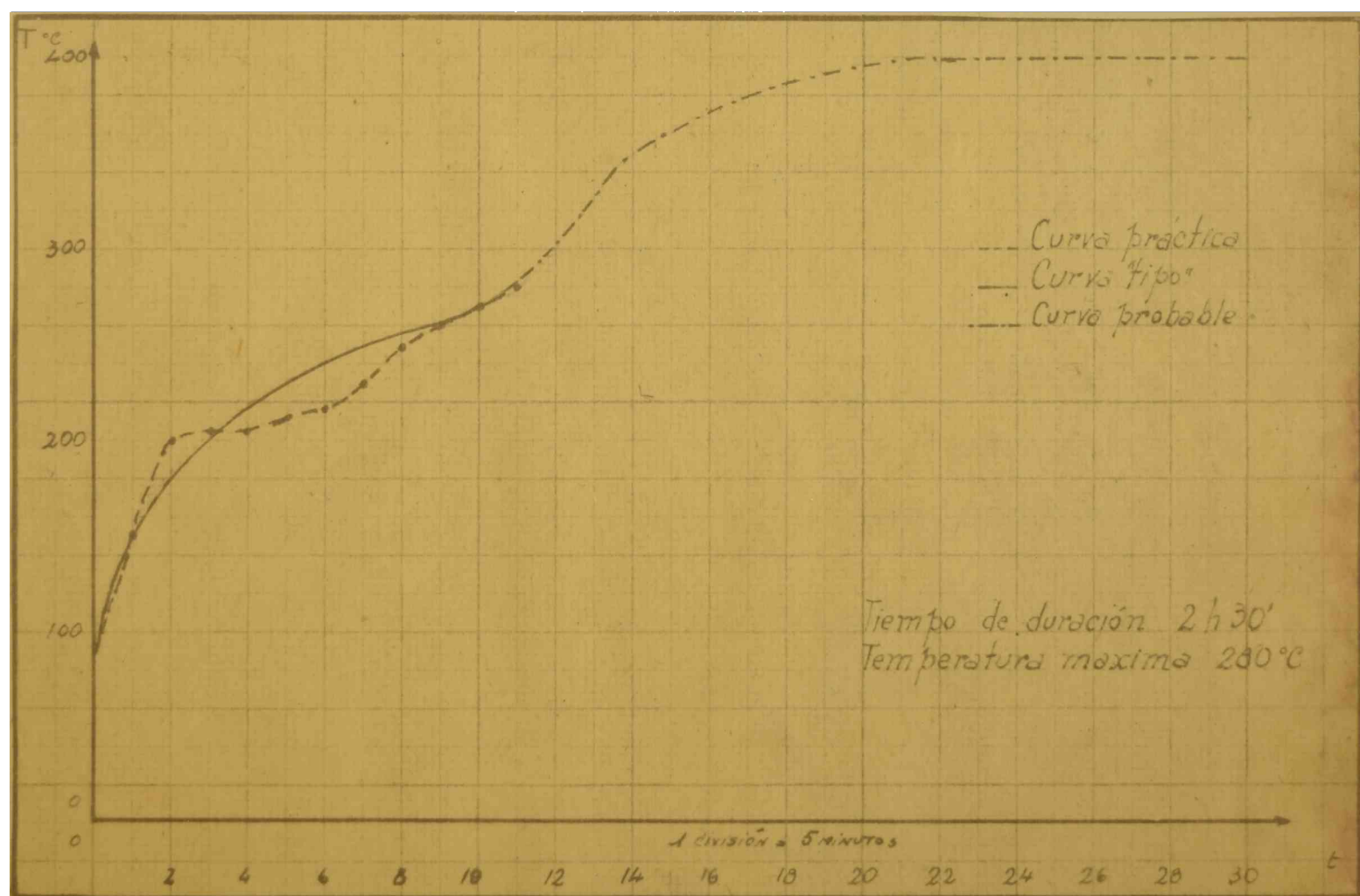
	s/p	s/m
Alcohol metílico	3,77 gr %	4,65 gr %
Acidez total (en acet.)	6,6 %	2,8 %
Acido acet.	4,2 %	2,21%

Quebracho blanco, ídem anterior

CANTIDAD: 890 gramos.

MARCHA DE LAS TEMPERATURAS.

8 h 40	90	9 h 35	280	10 h 30	-----
45	150	40	---	35	-----
50	200	45	---	40	-----
55	205	50	---	45	-----
9 h 00	205	55	---	50	-----
05	212	10 h 00	---	55	-----
10	217	05	---	11 h 00	-----
15	230	10	---	05	-----
20	250	15	---	10	-----
25	260	20	---	15	-----
30	270	25	---		



Como se observará se comenzó normalmente, como se comprueba en la planilla, pero a las 9 h. 35 minutos a causa de una pérdida de la guarnición de la retorta, que hubo que reparar, se perdieron los datos de la marcha de las temperaturas. Sin embargo la destilación da datos comparables a los anteriores. En ensayo duró 2 horas 35 minutos.

RESULTADO DE LA DESTILACION.

Líquido piroleñoso	425 cc.	47,70%
Aceites livianos	1,5 cc.	0,16%
Alquitran	65,0 cc.	7,31%
Carbón	270,0 gr.	30,00%
Gases (por dif)		14,83%

ANALISIS DEL LIQUIDO PIROLEÑOSO.

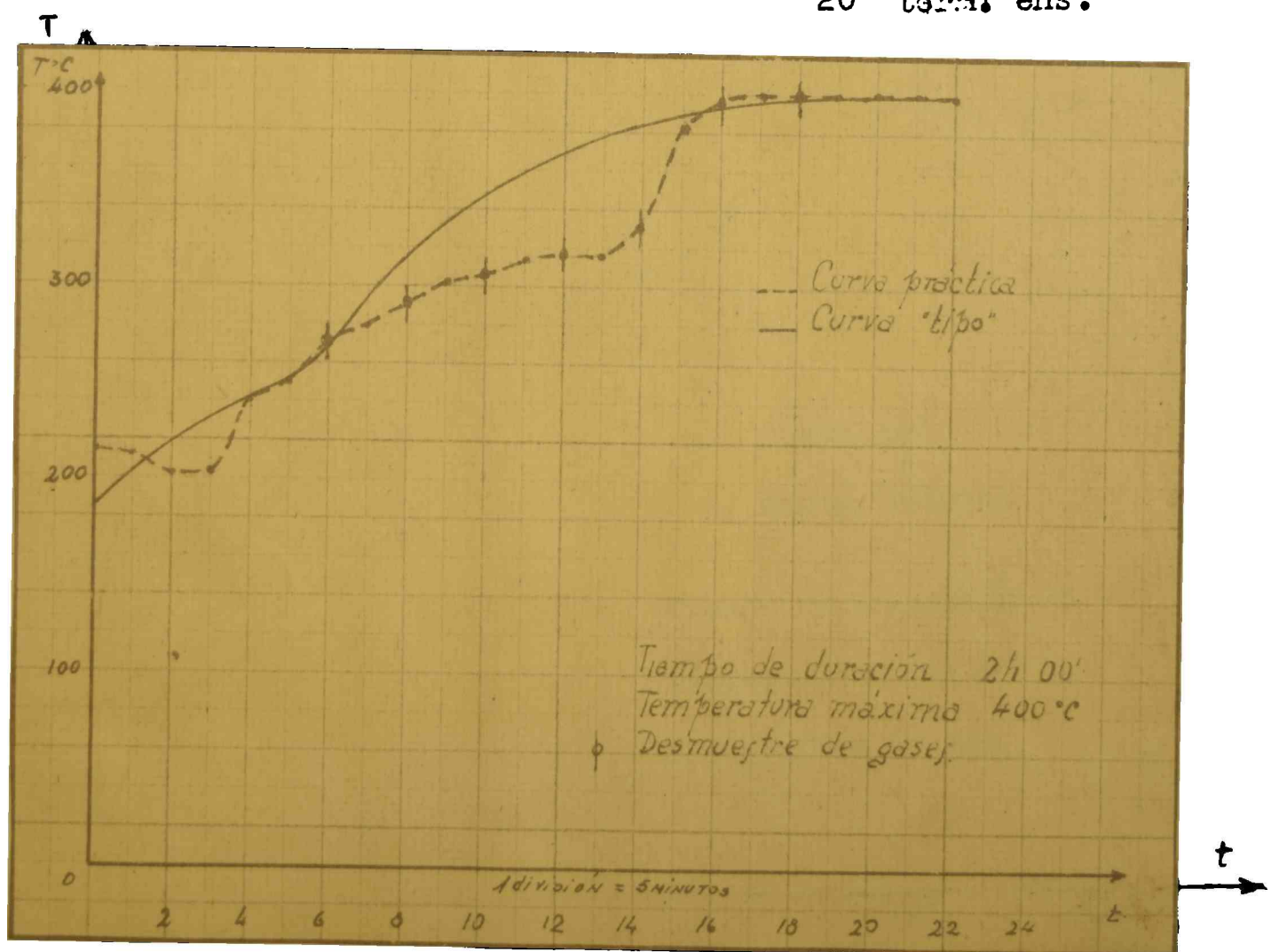
	s/p	s/m
Acidez total (en acetico	7,8 %	3,7 %
Acido acético	6,2 %	2,9 %
Alcohol metílico	3,83%	2,83%

Quebracho blanco, idem anterior.

CANTIDAD: 1.000 gramos.

MARCHA DE LAS TEMPERATURAS.

14 h	20	emp. ens.	15 h	20	314
	25	215		25	318
	30	213		30	317
	35	203		35	342
	40	203		40	383
	45	238		45	398
	50	248		50	400
	55	270		55	400
15 h	00	280	16 h	00	400
	05	292		05	400
	10	302		10	400
	15	307		15	400
				20	term. ens.



El ensayo duró 2 horas cero minutos.

GASES.

Se tomaron muestras de gases, cada 10 minutos, a partir de las 14 horas 50 minutos, recojiendose todo en un botellón grande, con objeto de tener una muestra media, del total de los gases desprendidos. Se recojieron muestras durante un minuto. El total de las muestras recojidas fueron siete.

1) t 14 h 50	T 248°C	2) t 15 h 00	T 280°C
3) t 15 h 10	T 302°C	4) t 15 h 20	T 314°C
5) t 15 h 30	T 317°C	6) t 15 h 40	T 383°C
7) t 15 h 50 T 400			

Se utilizó para realizar el análisis una bureta de Bunte, siendo los resultados los siguientes:

CO = 35,6 % CO₂ = 44 %
No saturados = 9%.

RESULTADO DE LA DESTILACION.

Líquido piroleñoso	410 cc.	41,00%
Aceites livianos	1 cc.	0,10%
Alquitran	90 cc.	9,00%
Carbón	280 gr.	28,00%
Gases (por dif.)		21,90%

NALISIS DEL LIQUIDO PIROLEÑOSO.

	s/p	s/m
Acidez total (en acet.)	7,06 gr%	2,97 gr %
Acido acético	5,59%	2,34%
Alcohol metílico	3,78%	1,55%

Quebracho blanco idem anterior.

CANTIDAD: 1.000 gramos de madera.

MARCHA DE LA DESTILACION

14 h	20	24	15 h	20	123	16 h	20	178
	25	26		25	127		25	183
	30	37		30	130		30	187
	35	55		35	132		35	192
	40	69		40	132		40	196
	45	78		45	132,5		45	200
	50	84		50	141		50	205
	55	90		55	149		55	200
15 h	00	94	16 h	00	156	16 h	57	200 ter.ens.
	05	101		05	161			
	10	112		10	165			
	15	119		15	170			

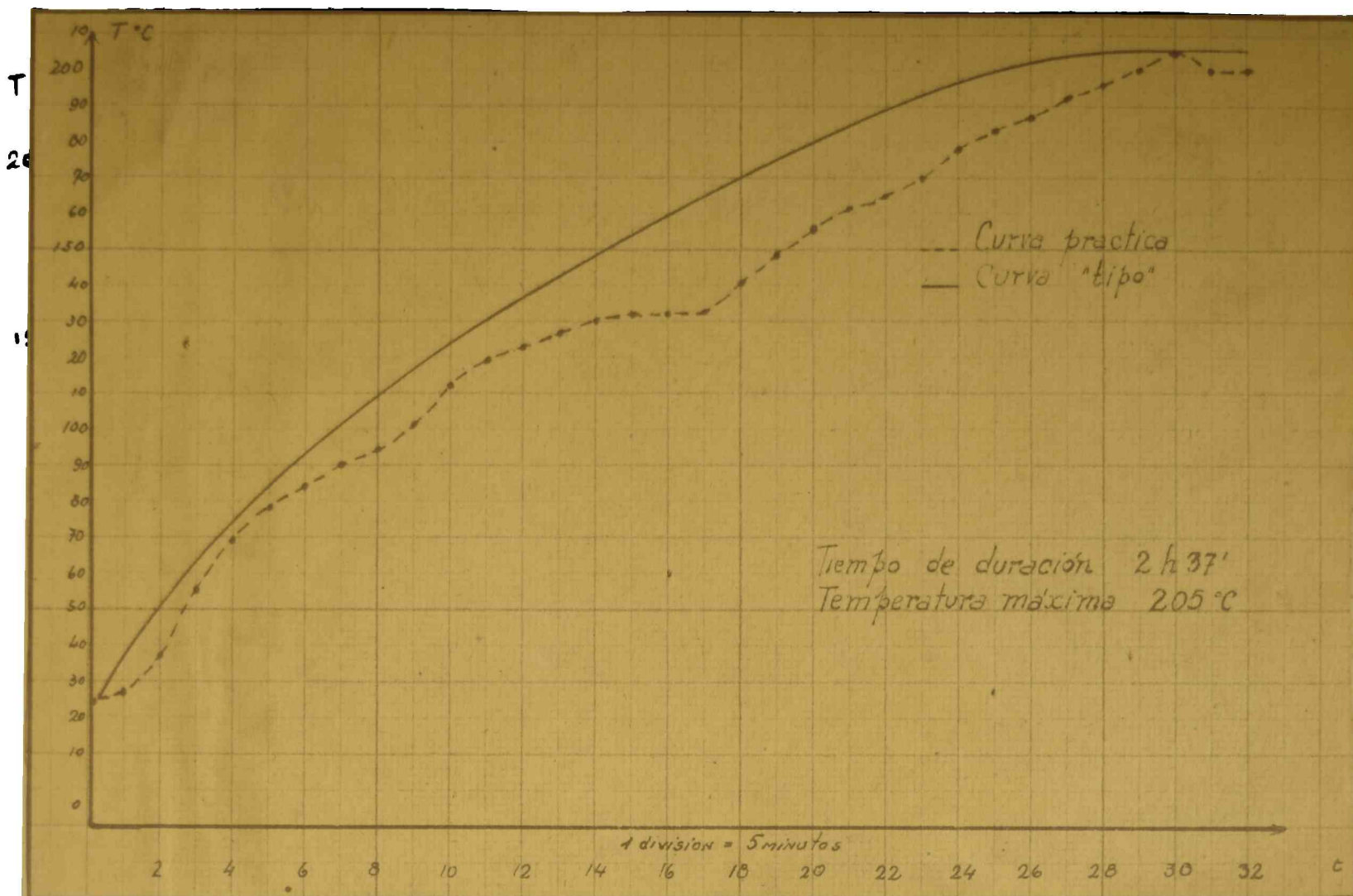
El ensayo duró 2 horas 37 minutos.

RESULTADO DE LA DESTILACION.

Líquido piroleñoso	240 cc.	24,00%
Aceites livianos	5 cc.	0,5 %
Alquitran	16 cc.	1,6 %
Carbón	675 gr.	67,5 %
Gases por dif.	64 cc.	6,4 %

ANALISIS DEL LIQUIDO PIROLEÑOSO.

	s/p	s/m
Alcohol metílico	2,93 gr %	0,73 gr %
Acido acético	3,09 gr %	0,94 gr %
Acidez tot. en acet.	3,91 gr %	0,96 gr %
Acetona (s/metileno)	1,025 gr %	0,256 gr %

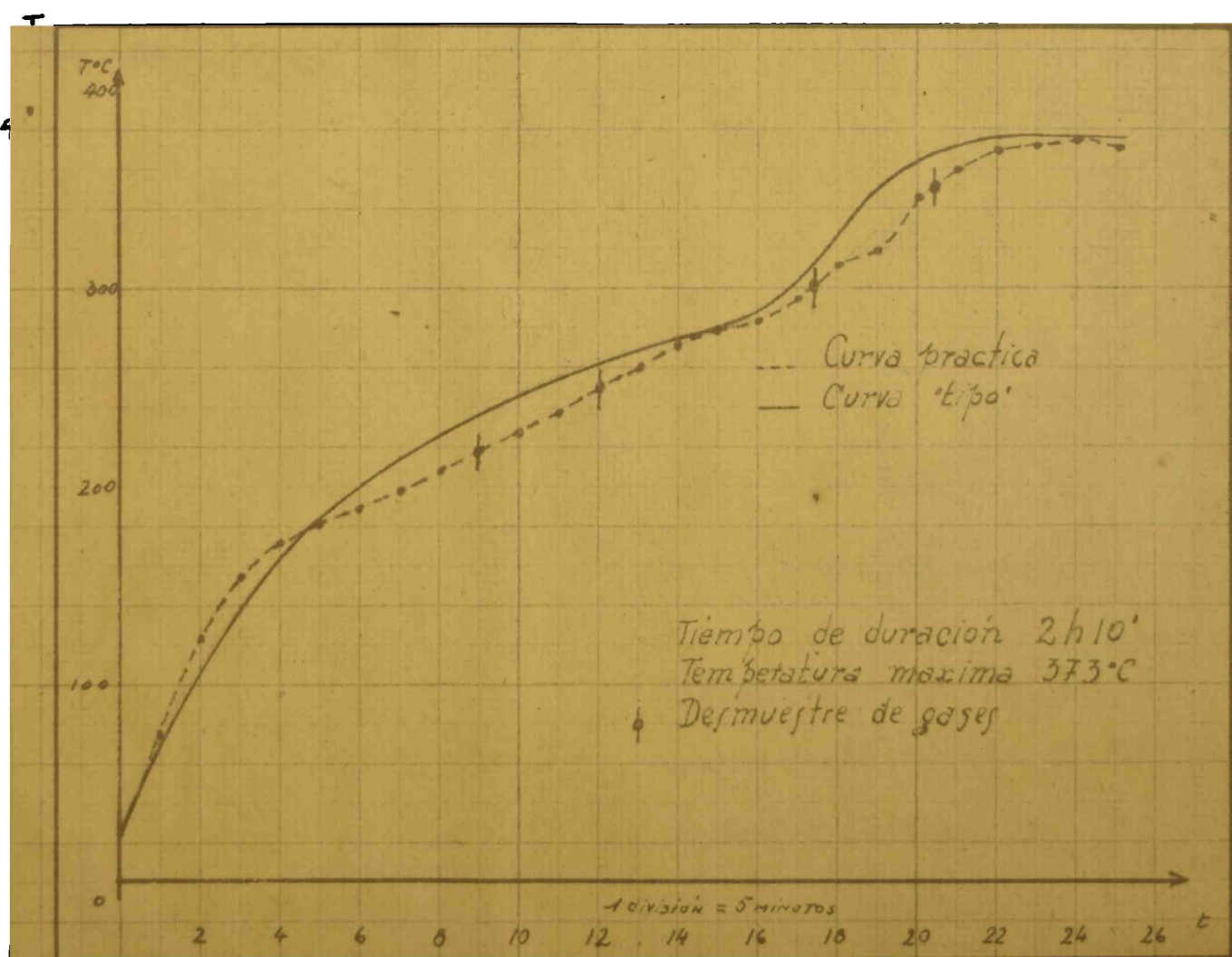


Guayacan.

CANTIDAD: 1.335 gramos.

MARCHA DE LAS TEMPERATURAS.

10 h 10	27	11 h 00	232	11 h 50	346
15	74	05	243	55	360
20	123	10	256	12 h 00	369
25	152	15	264	05	370
30	170	20	274	10	373
35	180	25	280	15	369
40	188	30	283		
45	198	35	295		
50	210	40	312		
55	225	45	318		



Despues de las 12 horas 10 minutos no fué posible conseguir que la temperatura se elevara hasta los 400°C por lo que se dió por terminada la destilación.

El ensayo duró dos horas cinco minutos (2h 05)

GASES.

Realizado con una bureta de Bunte.

1) t	10 h 55	T	225	v	270 cc.
2) t	11 h 10	T	256	v	550 cc.
3) t	11 h 37	T	305	v	350 cc.
4) t	11 h 52	T	350	v	760 cc.

$$\text{CO}_2 = 52\% \quad \text{CO} = 28\%$$

RESULTADO DE LA DESTILACION.

Líquido piroleñoso	510 cc	37,7 gr %
Aceites livianos	10 cc.	0,7 gr %
Alquitrán	45 cc.	3,3 gr %
Carbón	550 gr.	41,2 gr %
Gases (dif.)		17,1 gr %

ANALISIS DEL LIQUIDO PIROLEÑOSO

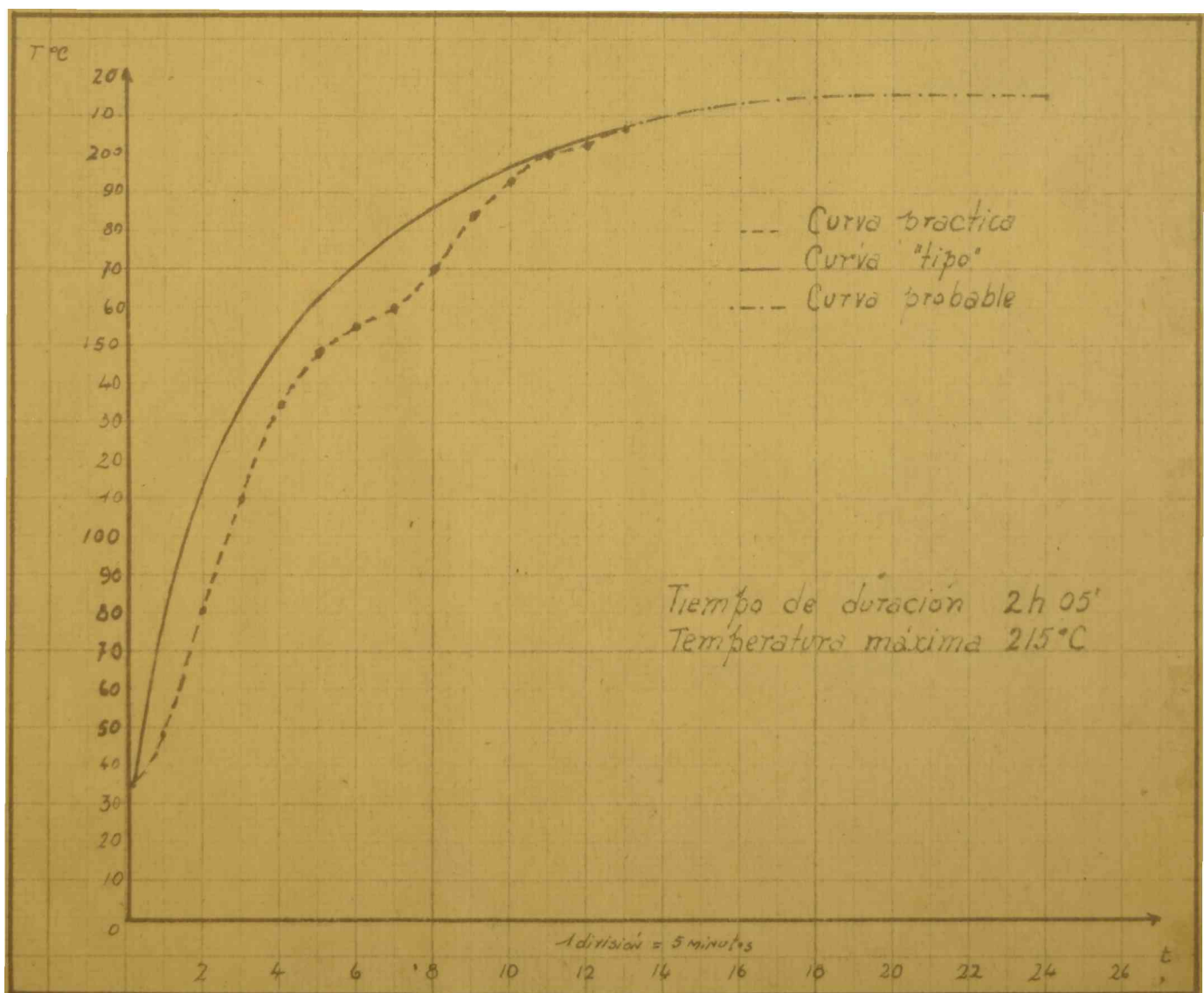
	s/p	s/m
Acidez total (en acet.)	6,93 gr %	2,66 gr %
Acético ,	5,47 %	2,11 %
Alcohol metílico	3,68 %	1,37 %
Acetona		

Quebracho blanco, ídem anterior.

CANTIDAD: 1.015 gr.

MARCHA DE LAS TEMPERATURAS.

15 h 15	35	16 h 00	184	16 h 45
20	48	05	193	50
25	81	10	200	55
30	110	15	202	17 h 00
35	134	20	206	05
40	148	25		10
45	155	30		15 215
50	159	35		
55	170	40		



Debido a un desperfecto originado en la guarnición de la retorta se perdieron al tratar de subsanarlo parte de las lecturas termométricas, finalizando el ensayo a las dos horas.

GASES.

No se realiza análisis de gases.

Resultado de la destilación.

Líquido piroleñoso	205 cc	20,2 %
Aceites livianos	5 cc.	0,49%
Alquitrán	10 cc.	0,98%
Carbón	740 gr.	72,85%
Gases por diferencia		5,48%

ANALISIS DEL LIQUIDO PIROLEÑOSO

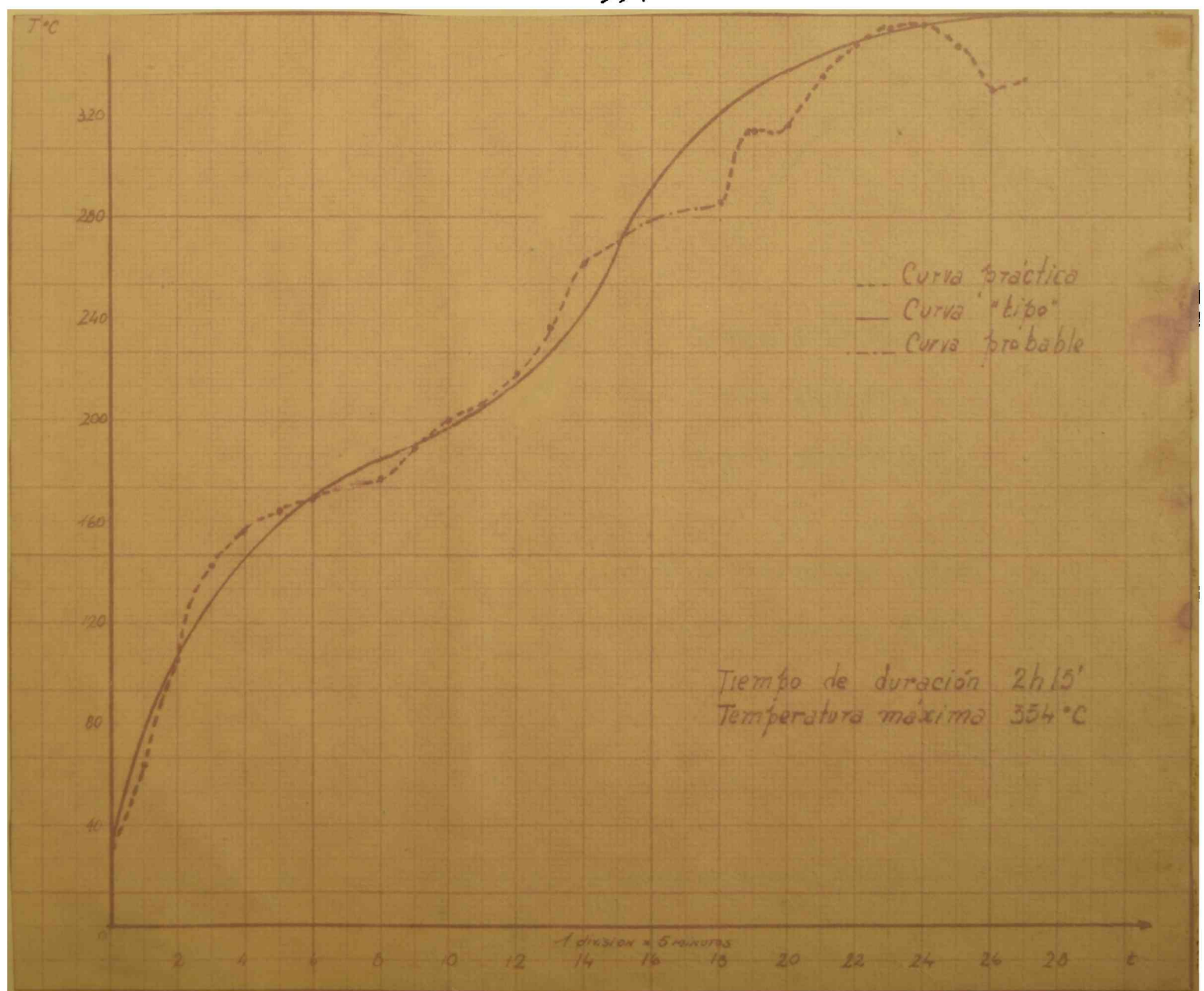
	s/p	s/m
Alcohol metílico	4,24 gr %	0,95 gr %
Acidez total	4,5 gr %	0,92 gr %
Acido acético	3,56 gr %	0,91 gr %
Acetona	0,95 gr %	0,213 gr %

Guayacan

Peso: 1,384 grs.

MARCHA DE LA DESPILACION

9 h 25	30	10 h 25	218	11 h 25	355
30	64	30	237	30	345
35	105	35	261	35	330
40	142	40	270	40	335
45	156	45	----		
50	165	50	----		
55	169	55	286		
10 h 00	174	11 h 00	314		
05	177	05	318		
10	189	10	335		
15	200	15	347		
20	206	20	354		



El ensayo duró 2 h 15 minutos. Desde las 10 h 35 minutos se empiezan a producir pérdidas de gas, y tratando de arreglar el desperfecto se pierden los controles de temperaturas de las 10 h 45 y de las 10 h 50. A pesar de todo las pérdidas de gas continúan. A las 11 h 20 minutos se corta el agua del condensador.

GASES

El análisis se realiza con la bureta de Bunte.

$$\text{CO}_2 = 49 \%$$

$$\text{CO} = 18 \%$$

ANALISIS DEL LIQUIDO PIROLEÑOSO . RESULTADO DE LA DESTILACION.

Líquido piroleñoso	445 cc	32,1 %
Aceites livianos	5 cc	0,3 %
Alquitran	50 cc	3,7 %
Carbon	510 gr.	36,8 %

ANALISIS DEL LIQUIDO PIROLEÑOSO

	s/p	s/m
Acidez total (en acético)	8,64 gr. %	2,74 gr. %
Acético	6,82 gr. %	2,16 gr. %
Alcohol metílico	4,77 gr. %	1,53 gr. %
Acetona <i>1/metileno</i>		1,34 gr. %

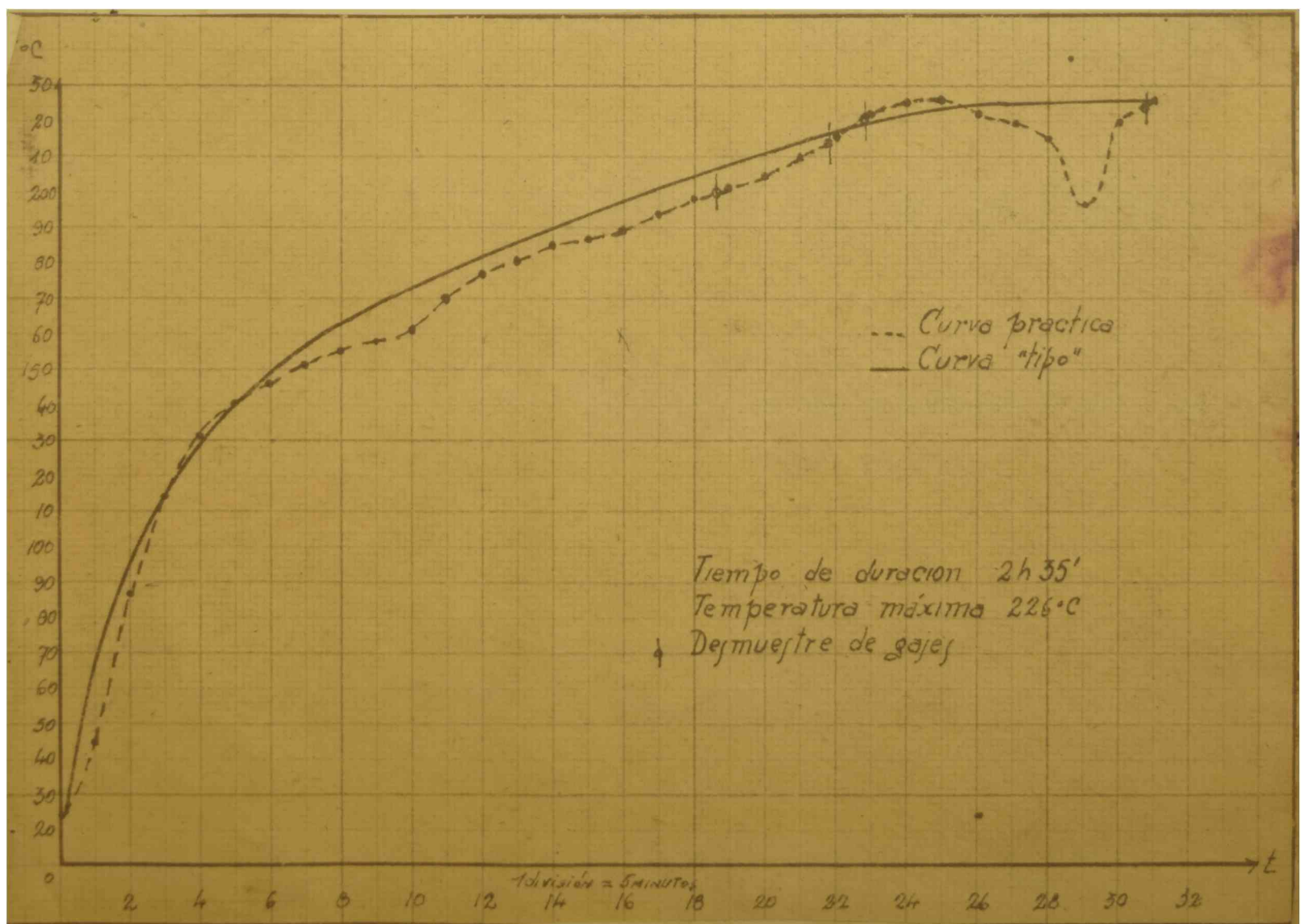
MARCHA Nº 9

QUEBRACHO BLANCO, IDEN ANTERIOR

CANTIDAD: 1.000 GRAMOS

MARCHA DE LAS TEMPERATURAS.

13 h 50	24	14 h 50	177	15 h 50	225
55	45	55	181	55	225
14 h 00	87	15 h 00	185	16 h 00	222
05	113	05	187	05	220
10	132	10	189	10	215
15	141	15	194	15	196
20	147,5	20	198	20	220
25	152	25	201,5	25	226
30	156	30	204		
35	158	35	210		
40	162,5	40	215		
45	170,5	45	222		



El ensayo duró dos horas treinta y cinco minutos (2 h 35)

GASES

1)- t 15 h 23	T 200	v 325	
2)- t 15 h 37	T 213	v 510	
3)- t 15 h 44	T 220	v 450	
4)- t 16 h 24	T 225	v 720	2.015 cc

Para el analisis de las muestras de gases se emplea un aparato automático Thomas.

Volúmen de la muestra = 99,4 cc.

Volúmen despues de la absorción con KOH = 60 cc.

Volúmen despues de la absorción con CL_2CU, NH_3 = 85 cc.

$$CO_2 = 60 \times 0,994 = 59,6 \%$$

$$CO = (85-60) 0,994 = 24,83 \%$$

RESULTADO DE LA DESTILACION

Liquido piroleñoso	400 cc	4,0 %
Aceites livianos	33 cc	0,3 %
Alquitran	67 cc	6,7 %
Carbon	387 gr.	38,7 %
Gases (por dif)	143 cc	14,3 %

ALQUITRAN SOLUBLE

Peso del vaso con el alquitran 54,250

Tara del vaso 31,050

23,200

23,2 , 100/403 5,76 % de piroleñoso

ANALISIS DEL PIROMENOSO

	s/p	s/m
Alcohol metílico	4,63 gr %	1,85 gr %
Acido acético	6,94 gr %	2,80 gr %
Acidez tot. (on acet.)	8,79 gr %	3,54 gr %
Acetona	1,3 gr %	0,502 gr %

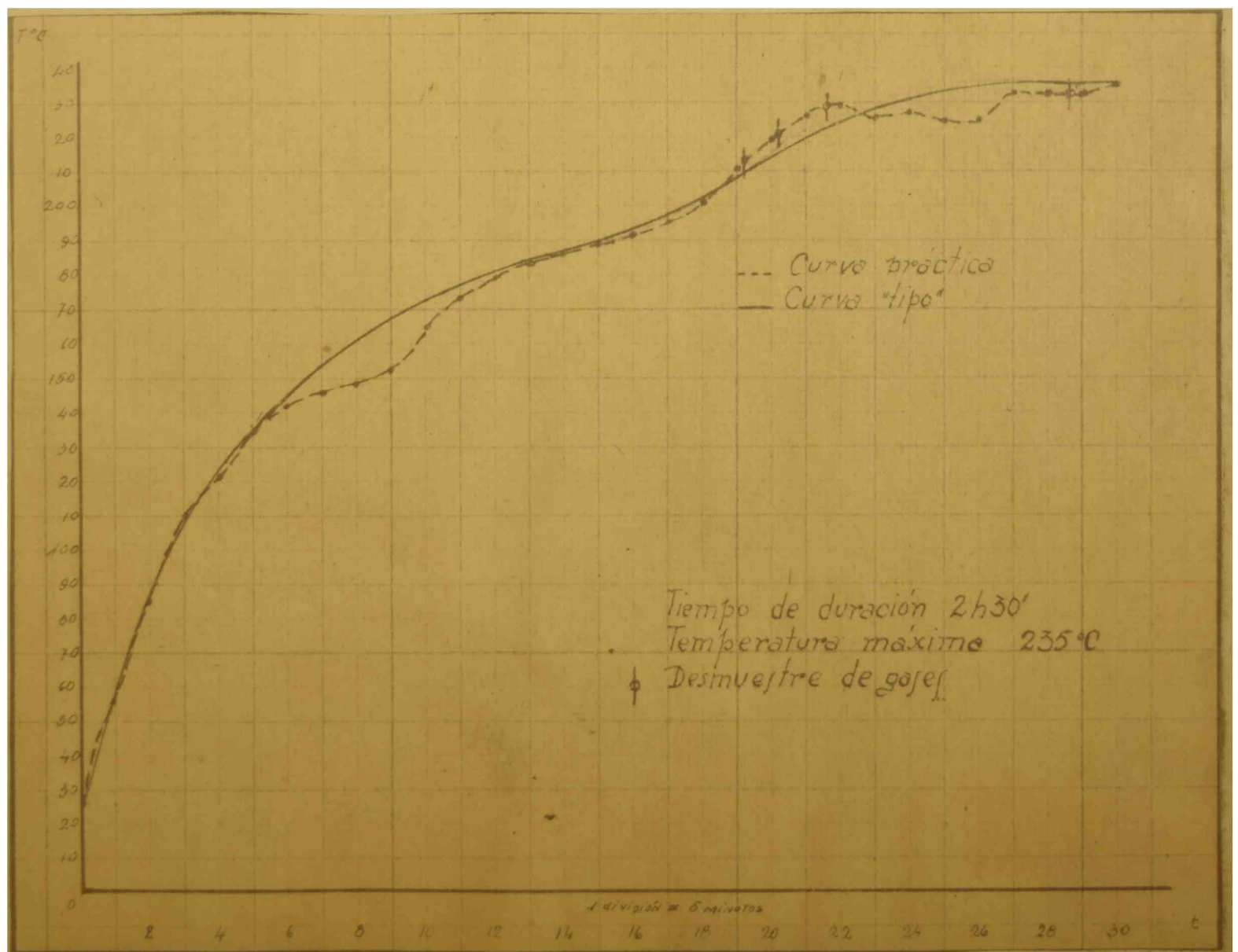
MARCHA Nº 10

Quebracho blanco, idem anterior

CANTIDAD: 1.020 gramos

MARCHA DE LAS TEMPERATURAS

9 h 20	26	10 h 20	179	11h 20	227
25	56	25	183	25	225
30	85	30	186	30	225
35	110	35	189	35	233
40	121	40	192	40	233
45	135	45	195	45	233
50	142	50	201	50	235
55	146	55	211		
10 h 00	148	11 h 00	219		
05	152	05	226		
10	165	10	229		
15	173	15	225		



GASES

1)- t	10 h 56	T	213	v	420
2)- t	11 h 01	T	221	v	550
3)- t	11 h 08	T	229	v	520
4)- t	11 h 43	T	335	v	500

Volúmen de la muestra = 99 c.c.

Volúmen despues de la absorción con KOH = 59 c.c.

Volúmen despues de la absorción con Cl Cu.NH₃ = 73

C₂ = 13,8 %

CO₂ = 58,5 %

RESULTADO DE LA DESTILACION

Líquido piroleñoso	425 cc.	41,70 %
Aceites livianos	2 cc.	0,19 %
Alquitran	73 cc.	7,16 %
Carbon	397 gr.	38,90 %
Gases (por dif.)		12,05 %

Análisis del líquido piroleñoso

	s/p	s/m
Acidez total, expresa en acético	8,1 gr. %	3,46 gr. %
Acido acético	6,2 gr. %	2,59 gr. %
Alcohol metílico	4,32gr. %	1,80 gr. %
Acetona	1,39gr. %	0,58 gr. %

ALQUITRAN SOLUBLE

Resultó

Peso del vaso mas alquitran 94,500 gr.

Peso del vaso 70,900 gr.

Alquitran sol. 23,600 gr.

23,6 ÷ 4,17 = 5,65

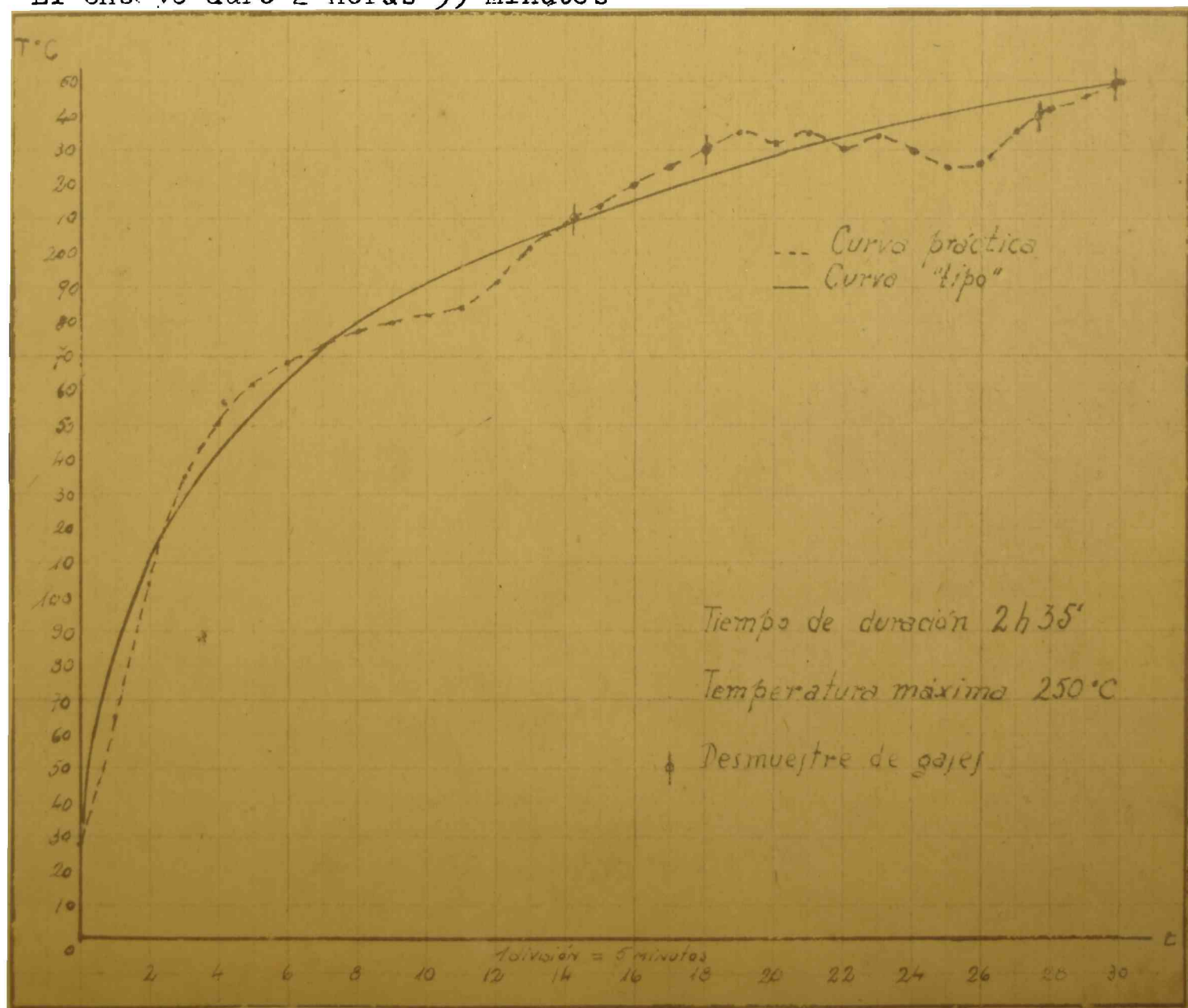
Quebracho blanco, ídem anterior

CANTIDAD: 1.000 gramos

MARCHA DE LAS TEMPERATURAS

14 h 10	28	15 h 10	192	16h 10	230
15	65	15	202	15	225
20	104	20	209	20	226
25	135	25	214	25	236
30	151	30	220	30	242
35	162	35	225	35	245
40	168	40	230	40	250
45	173	45	235		
50	177	50	231,5		
55	180	55	235		
15 h 00	182	16h 00	230		
05	184	05	234		

El ensayo duró 2 horas 35 minutos



GASES

A partir de esta experiencia, se medirán, por medio de un medidor de gas de Thomas, el volumen desprendido, por carbonización. En este caso, las lecturas correspondientes anotadas son:

Final = 263,5 pie³ inicial = 240,0 pie³

Se desprendieron: 263,5 - 240,0 = 23,5 pie = 665 litros

1 pie³ = 28,3153 litros

Desmuestra de gas:

1)- t 15h 21	T 210 °C	v 410 c.c.
2)- t 15h 40	T 230 °C	v 530 c.c.
3)- t 16h 28	T 240 °C	v 600 c.c.
4)- t 16h 39	T 250 °C	v 125 c.c.

Volúmen de la muestra = 100 c.c.

Volúmen despues de la absorción con KOH = 54,6 c.c.

Volúmen despues de la absorción con ClCu.NH₂ = 68,2 c.c.

CO = 13,6 % CO₂ = 54,6 %

RESULTADO DE LA DESTILACION

Líquido pirroleñoso	395 c.c.	39,5 %
Aceites livianos	5 c.c.	0,5 %
Alquitran	50 c.c.	5,0 %
Carbón	438 gr.	43,8 %
Gases (por dif.)		11,2 %

ANALISIS DEL LIQUIDO PIRCLEÑOSO

	s/p	s/v
Acidez total (en acético)	7,7 gr. %	3,08 gr. %
Acido acético	6,42gr. %	2,57 gr. %
Alcohol metílico	3,80gr. %	1,50 gr. %
Acetona	1,19gr. %	0,47 gr. %

..104-

AIQUITRAN SOLUBLE

Peso del balon y alquitran 263,00 gr.

Peso del balón - 235,00 gr. -

28,00 gr.

$$28 / 39,5 = 0,7$$

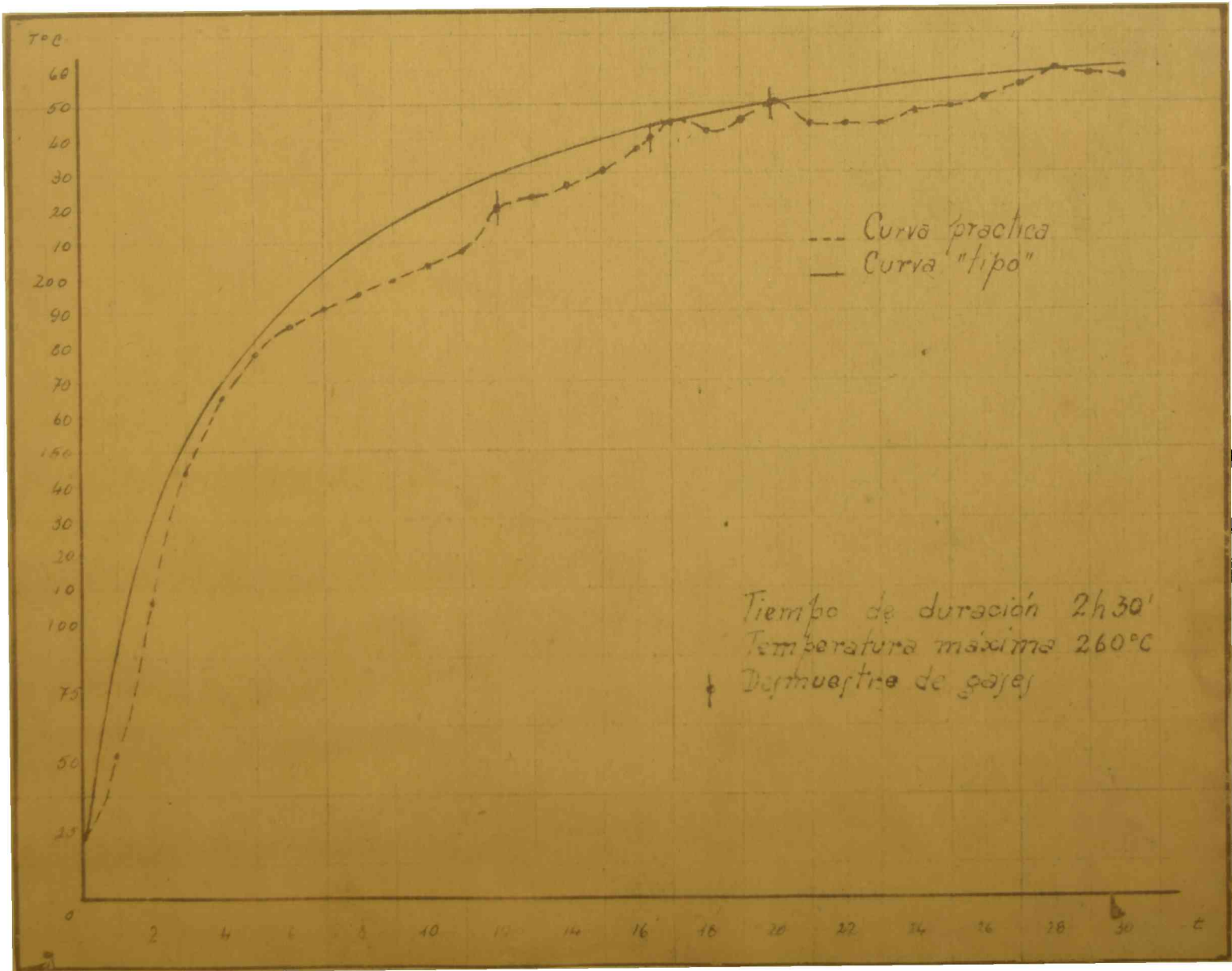
MARCHA Nº 12

Quebracho blanco, idem anterior

CANTIDAD: 1.009 gramos

MARCHA DE LAS TEMPERATURAS:

8 h 50	23	9 h 50	220	10 h 50	248
55	53	55	223	55	249
9 h 00	116	10 h 00	227	11 h 00	252
05	143	05	231	05	255
10	165	10	237	10	260
15	178	15	245	15	258
20	186	20	242	20	258
25	191	25	245		
30	195	30	251		
35	199	35	244		
40	204	40	244		
45	207	45	244		



GASES

Lecturas del contador: 484.0-46870 16 p.² = 453 litros

Desmuestres de gas

1)- t 9 h 50	T 220°C.	v 410 cc
2)- t 10 h 12	T 242°C.	v 530 cc
3)- t 10 h 29	T 250°C.	v 1265 cc

Volúmen de muestra 100 cc.

Volúmen despues de la absorción con KOH 50,6 cc.

Volúmen despues de la absorción con ClCu.NH₃ 82,7

CO ₂	50,6 %	CO	32,1 %
-----------------	--------	----	--------

RESULTADO DE LA DESTILACION

Líquido piroleñoso	405 cc.	40,2 %
Aceites livianos	5 cc.	0,2 %
Alquitran	65 cc.	6,2 %
Carbón	340 gr.	33,7 %
Gases (por diferencia)		19,7 %

ANALISIS DEL LIQUIDO PIROLEÑOSO

	s/p	s/m
Acidez total (expresad. en acético)	6,64 gr. %	2,72 gr. %
Acido acético	5,52 gr. %	2,26 gr. %
Alcohol metílico	4,36 gr. %	1.76 gr. %
Acetona	1,043 gr. %	0,423 gr %

ALQUITRAN SOLUBLE

Balon+alquit.	265 gr.
Balon	<u>225 gr.</u>
	40 gr.

$$402:40 :: 100:x \quad x = 9,95$$

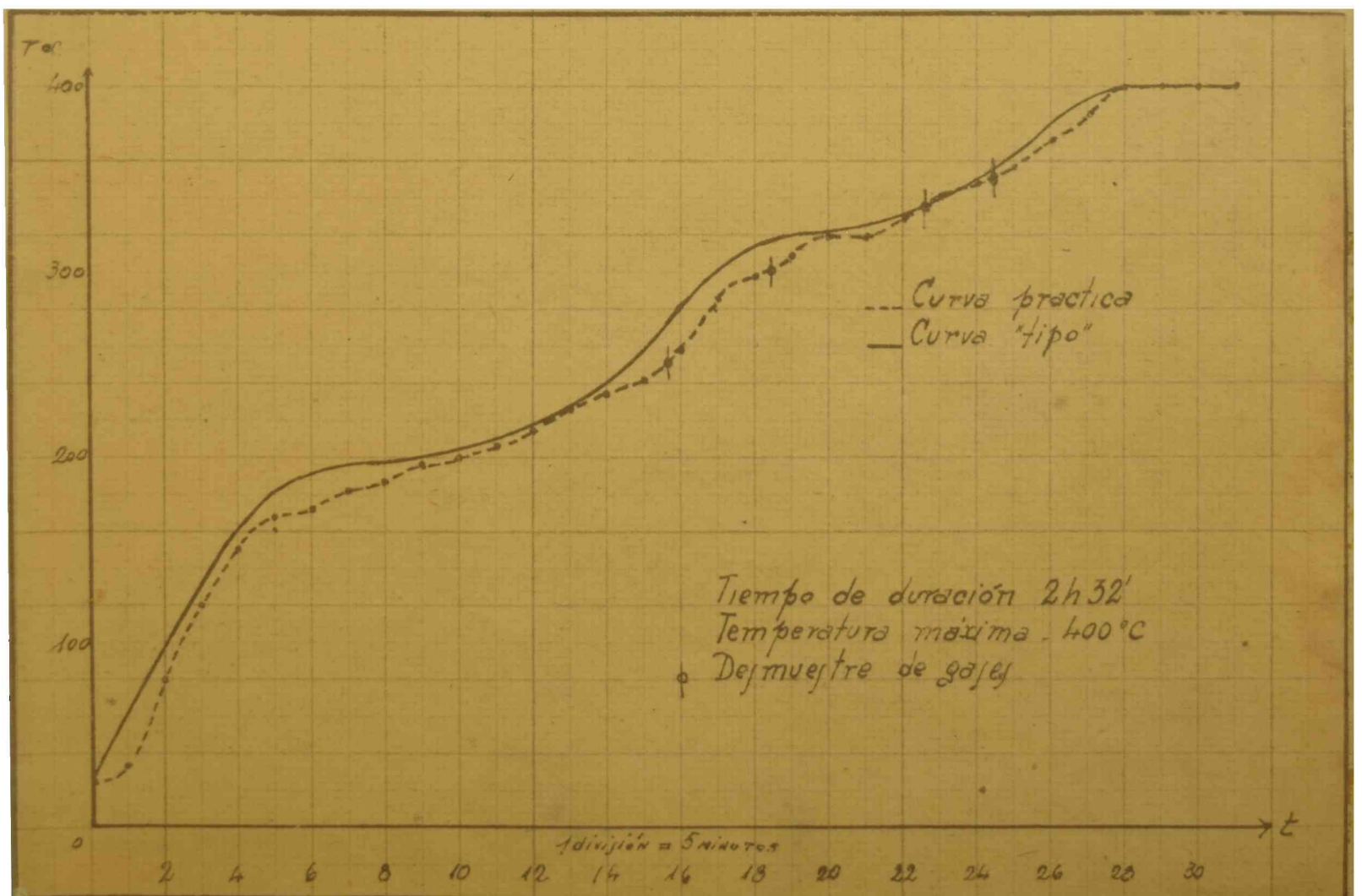
Jacarandá

CANTIDAD DE MADERA EMPLEADA : 1.465 grs.

MARCHA DE LAS TEMPERATURAS:

8 h 28	25				
30	32	9 h 30	227	10 h 30	355
35	80	35	232	35	370
40	121	40	241	40	384
45	150	45	258	45	400
50	168	50	285	50	400
55	172	55	296	55	400
9 h 00	182	10 h 00	307	11 h 00	400
05	188	05	317		
10	195	10	317		
15	200	15	327		
20	206	20	340		
25	215	25	346		

El ensayo duró 2 horas 30 minutos



GASES

Durante la carbonización experimental realizada se desprendieron, según el estado del medidor, inicial y finalmente:

$$468,6 - 300,0 = 168,6 \text{ pie}_3 \text{ de gas} = 4,78 \text{ m}_3$$

Los desmuestres se efectuaron según, lo siguiente:

1)- t 9 h 43	T 250 °C.	V 410 cc.
2)- t 9 h 57	T 300 °C.	V 530 cc.
3)- t 10 h 18	T 335 °C.	V 600 cc.
4)- t 10 h 27	T 350 °C.	V 665 cc.

Volúmen de la muestra = 100 cc.

Volúmen despues de la absorción con KOH = 42 cc.

Volúmen despues de la absorción con ClCu.NH_3 = 55 cc.

$$\text{CO}_2 = 42 \% \quad \text{CO y no sat.} = 13 \%$$

RESULTADO DE LA DESTILACION

Líquido piroleñosos	665 cc.	45,35 %
Aceites livianos	5 cc.	0,34 %
Alquitran	35 cc.	2,39 %
Carbón	544 gr.	37,15 %
Gases (por dif.)		14,77 %

ANALISIS DEL LIQUIDO PIROLEÑOSOS:

	S/p		s/m	
Acidez total (en acéticos)	5,45 gr.	%	2,47 gr.	%
Acido acético	3,66 gr.	%	1,67 gr.	%
Alcohol metílico	4,53 gr.	%	1,40 gr.	%
Acetona <i>dimetileno</i>			1,04 gr.	%

ALQUITRAN SOLUBLE

$$260 - 225 = 35 \text{ gramos.}$$

$$35/45,35 = 7,75 \%$$

MARCHA Nº 14

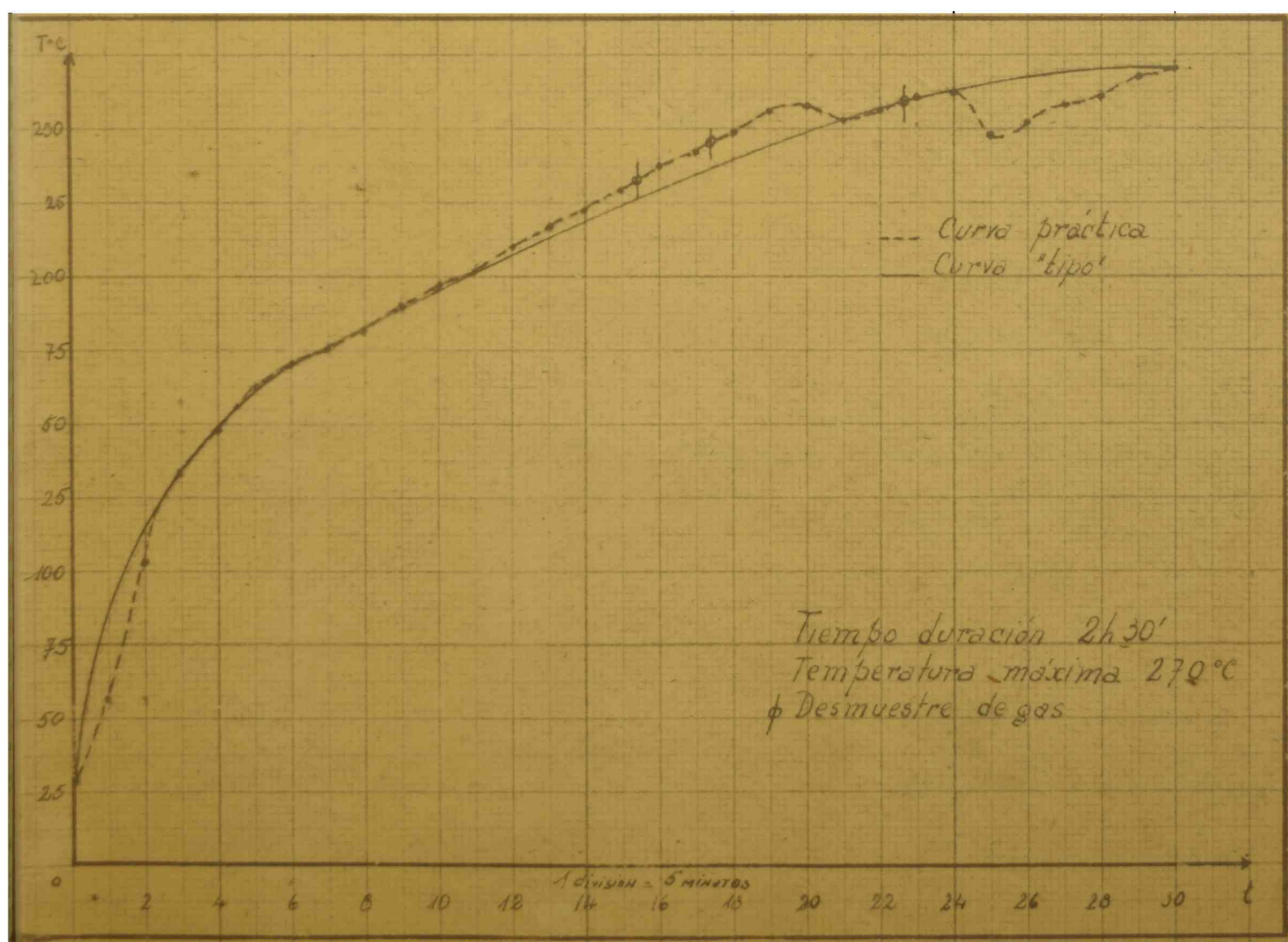
Quebracho blanco, idem anterior

CANTIDAD: 1.079 gramos

TABLA DE TEMPERATURAS

13 h 40	28	14 h 40	210	15 h 40	262
45	56	45	217	45	248
50	103	50	223	50	252
55	132	55	229	55	258
14 h 00	146	15 h 00	238	16 h 00	260
05	162	05	243	05	266
10	170	10	249	10	270
15	175	15	256		
20	182	20	257		
25	190	25	252		
30	196	30	256		
35	201	35	260		

r
↑



El ensayo duró 2 horas 30 minutos. Como se puede observar a las 15 horas 40 minutos de 262 °C se bajó a los 248°C, paso que fué necesario hacer para evitar terminar la operación antes de las dos horas y media, por llegarse al período de reacción exotérmica que es incontrolable.

GASES

Lectura del contador 513,57 484 = 29,5 pie 835 litros

Desmuestre de gases:

1)- t	14 h 57	T	232 °C.	v	410 cc.
2)- t	15 h 07	T	245 °C.	v	530 cc.
3)- t	15 h 33	T	260 °C.	v	1.265 cc.

Volúmen de la muestra 100 cc.

Volúmen despues de la absorción con KOH 52 cc.

Volúmen despues de la absorción con Cl.Cu.NH₂ 87,5 cc.

CO ₂	52 %	CO	15,5 %
-----------------	------	----	--------

RESULTADO DE LA DESTILACION:

Líquido piroleñoso	480 cc.	114,60 %
Aceites livianos	5 cc.	0,46 %
Alquitran	75 cc.	6,95 %
Carbón	355 gr.	34,90 %
Gases (por dif.)		13,09 %

ANALISIS DEL LIQUIDO PIROLEÑOSO:

	s/p	s/m
Acidez total (en acético)	6,86 gr. %	3,09 gr. %
Acido acético	5,80 gr. %	2,61 gr. %
Alcohol metílico	3,57 gr. %	1,59 gr. %
Acetona	0,997 gr %	0,445 gr %

ALQUITRAN SOLUBLE

277 - 225 = 52 gr.

MARCHA N.º 15

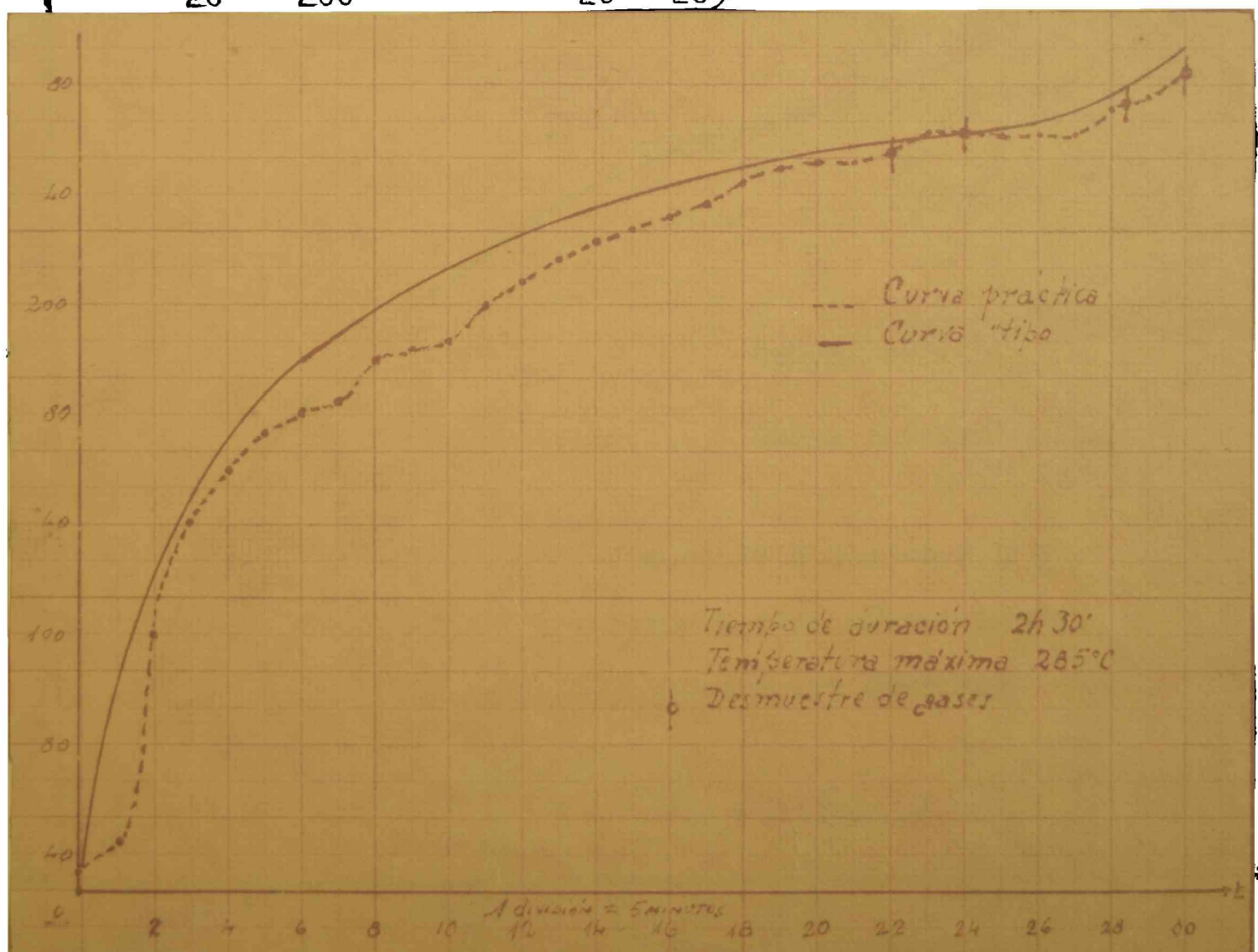
Quebracho blanco, idem anterior

CANTIDAD: 1.000 gramos

MARCHA DE LAS TEMPERATURAS

14 h 25	23	15 h 25	208	16 h 25	263
30	45	30	218	30	262
35	100	35	222	35	262
40	141	40	227	40	262
45	160	45	232	45	271
50	173	50	237	50	276
55	181	55	245	55	285
15 h 00	185	16 h 00	250		
05	190	05	252		
10	193	10	252		
15	196	15	255		
20	200	20	263		

T ↑



El ensayo duró, 2 horas treinta minutos . Al descargar la retorta se notó que quedaba en sus paredes algo de alquitran, lo que se puede explicar teniendo en cuenta que a la temperatura que se ha destilado, ya pasa el alquitran, y al enfriarse la retorta, condensó algo en las paredes.-

GASES

Lecturas del medidor: 556,8.-527,0 = 29,8 pie³ = 0,835m³

Desmuestra de gases

1)- t 16 h 15	T 255 °C	v 410 cc
2)- t 16 h 25	T 265 °C	v 530 cc
3)- t 16 h 47	T 275 °C	v 600 cc
4)- t 16 h 55	T 285 °C	v 765 cc

Volúmen de la muestra 100 cc

Volúmen despues de la absorción con KOH 42 cc

Volúmen despues de la absorción con ClCu.NH₃ 72,5 cc

CO₂ 40 %

CO 32,5 %

RESULTADO DE LA DESTILACION

Líquido piroleñoso	445 cc	44,5 %
Aceites livianos	5 cc	0,5 %
Alquitran	60 cc	6,0 %
Carbón	324 gr.	32,4 %
Gases (por diferencia)		16,6 %

ANALISIS DEL LIQUIDO PIROLEÑOSO

	S/P	S/M
Acidez total (en acético)	7,06 gr %	3,18 gr. %
Acido acético	6,42 gr %	2,89 gr. %
Alcohol	3,64 gr %	1,62 gr. %
Acetona	1.02 gr %	0,454gr. %

ALQUITRAN SOLUBLE;

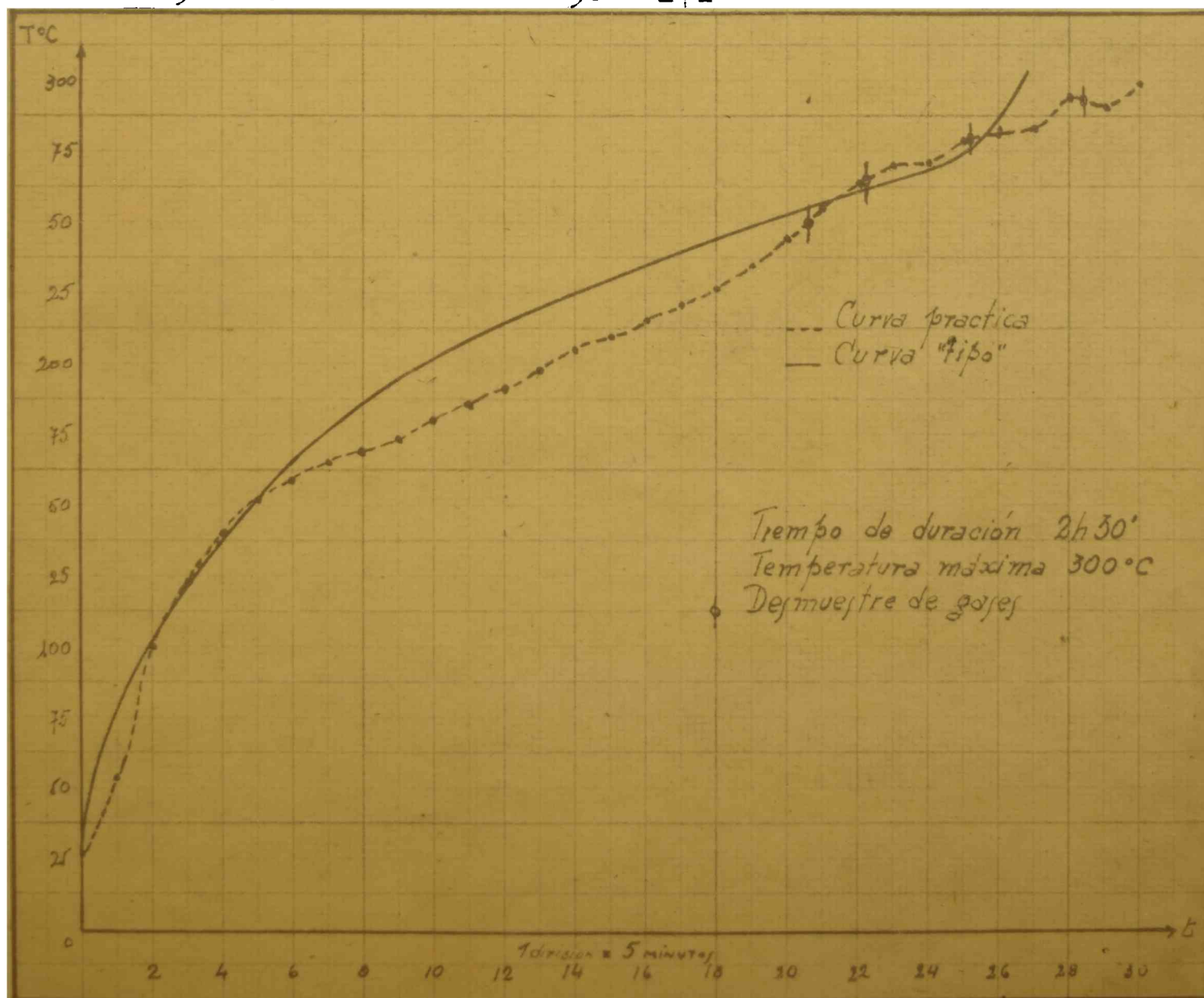
Se hizo sobre 220 cc. de líquido piroleñoso:250-225 = 25 gr.

Quebracho blanco, idem anterior

CANTIDAD: 1.005 gramos

MARCHA DE LAS TEMPERATURAS

13 h 35	26	14 h 35	193	15 h 35	272
40	55	40	198	40	278
45	100	45	206	45	281
50	123	50	211	50	283
55	141	55	217	55	295
14 h 00	153	15 h 00	221	16 h 00	292
05	161	05	227	05	300
10	166	10	235		
15	171	15	245		
20	176	20	256		
25	182	25	265		
30	188	30	271		



El ensayo duró 2 horas 30 minutos. Se hace notar que en el intervalo de tiempo entre las 15 h 55 y 16 h 00 se alcanzó la temperatura de 299°C.

GASES

Lecturas del medidor: 591,3 - 557 = 34,3 pie³ = 0,972 m³

Desmuestre de gases:

1)- t 15 h 17	T 250°C	v 410 cc
2)- t 15 h 26	T 265°C	v 530 cc
3)- t 15 h 41	T 280°C	v 600 cc
4)- t 16 h 57	T 299°C	v 765 cc

Volúmen de la muestra 100 cc

Volúmen despues de la absorción con KOH 41 cc

Volúmen despues de la absorción con ClCu.NH₃ 78,5 cc

CO₂ 41 % CO 37,5 %

RESULTADO DE LA DESTILACION

Líquido piroleñoso	458 cc	45,50 %
Aceites livianos	2 cc	0,18 %
Alquitra n	80 cc	7,95 %
Carbón	329 gr.	32,70 %
Gases (por dif.)		13,67 %

ANALISIS DEL LIQUIDO PIROLEÑOSC

Acidez total (en acético)	s/p 7,64 gr. %	s/m 3,58 gr. %
Acido acético	5,67 gr. %	2,66 gr. %
Alcohol metílico	4,17 gr. %	1,90 gr. %
Acetona	0,963 gr. %	0,438 gr. %

ALQUITRAN SOLUBLE:

Se hizo sobre 305 cc de licor piroleñoso: $263 - 225 = 38$ gr.

305 : 38 100 : X X = 12,45 gr. s/p

De la observación del cuadro N° 1 se concluye que la destilación a 205 °C. rinde un líquido piroleñoso, pobre en acetona, ácido acético y metanol.-

La acidez total, el ácido acético y el metanol presentan un máximo a los 226 °C cuando se les determina en el líquido piroleñoso. Esto significaría que éstos productos han destilado totalmente a esa temperatura, y que a temperaturas subsiguientes habría solo un efecto de dilución, como se puede ver en el cuadro N° 2, el que demuestra que el líquido piroleñoso aumenta a medida que lo hace la temperatura.-

Por otra parte de la observación del cuadro 4, se sigue que en efecto, los volátiles de la madera, disminuyen rápidamente a los 226 °C.

Sin embargo las lecturas de la tabla 1, en las columnas de los guarismos calculados respecto a la madera, nos dice que el máximo rendimiento en acidez total se encuentra a los 300 °C, el correspondiente al ácido acético a los 285 °C y el del metanol, a la misma temperatura que la acidez total. El máximo correspondiente a la acetona está colocado en los 226 °C.-

Debo aclarar, que los datos encontrados en este trabajo difieren en cuanto a la acidez acética determinada, y en la acetona, con los dados por el Dr. Magnin. La acidez acética máxima hallada es de 2.890 gramos de ácido acético por 100 Kgr. de madera, mientras que el Dr. Magnin, halló 6910,8 gramos por 100 Kgr.

Con respecto a la acetona, el Dr. Magnin halló la cantidad de 166 gramos por 100 Kgr. de madera mientras que en este trabajo, se han determinado 417 gramos por 100 Kgr. de madera.-

Del cuadro 2 se concluye que el alquitran soluble aumenta a medida que aumenta la temperatura, disminuyendo al mismo tiempo el carbón. Con respecto al alquitran sedimentado, este permanece aproximadamente constante desde los 226 hasta los 300°C. aumentando cuando se destila hasta 400 °C:-

Respecto de los gases, se observa que a medida que aumenta la temperatura, aumentan el CO y disminuye el CO₂, y que a medida que aumenta la temperatura, aumenta el volumen de gases no condensables.-

Con respecto al carbón diré que los datos obtenidos a 400 °C. son distintos en parte a los obtenidos por el Dr. Magnin, en lo que se refiere a volátiles y a carbón fijo. Estos datos difieren debido, probablemente a la distinta forma de llevar la destilación. El poder calorífico hecho sobre el carbón y no sobre la madera parcialmente carbonizada, da valores que son comparables con los de el Dr. Magnin.-

CUADRO N^o 1

Rendimientos parciales de volátiles condensables a distintas temperaturas.

Corrida No	Temperatura °C	Ac. Total		Ac. Acético		Metanol		Acetona	
		sobre li- quido pi- rolitoso gr %	sobre madera gr %	s/p gr %	s/m gr %	s/p gr %	s/m gr %	s/metanol gr %	sobre/m gr %
5	205	3,91	0,96	3,09	0,94	2,93	0,73	1,025	0,256
7	215	4,50	0,92	3,56	0,91	4,24	0,95	0,950	0,213
9	226	8,79	3,54	6,94	2,80	4,63	1,85	1,300	0,502
10	235	8,10	3,46	6,20	2,59	4,32	1,80	1,390	0,580
11	250	7,70	3,08	6,42	2,57	3,80	1,50	1,190	0,470
12	260	6,64	2,72	5,52	2,26	4,36	1,76	1,045	0,423
14	270	6,86	3,09	5,80	2,61	3,57	1,59	0,997	0,445
15	285	7,06	3,18	6,42	2,89	3,64	1,62	1,020	0,454
16	300	7,64	3,58	5,67	2,66	4,17	1,90	0,963	0,438
1-4	400	7,16	3,18	4,43	2,51	3,12	1,37	0,945	0,417

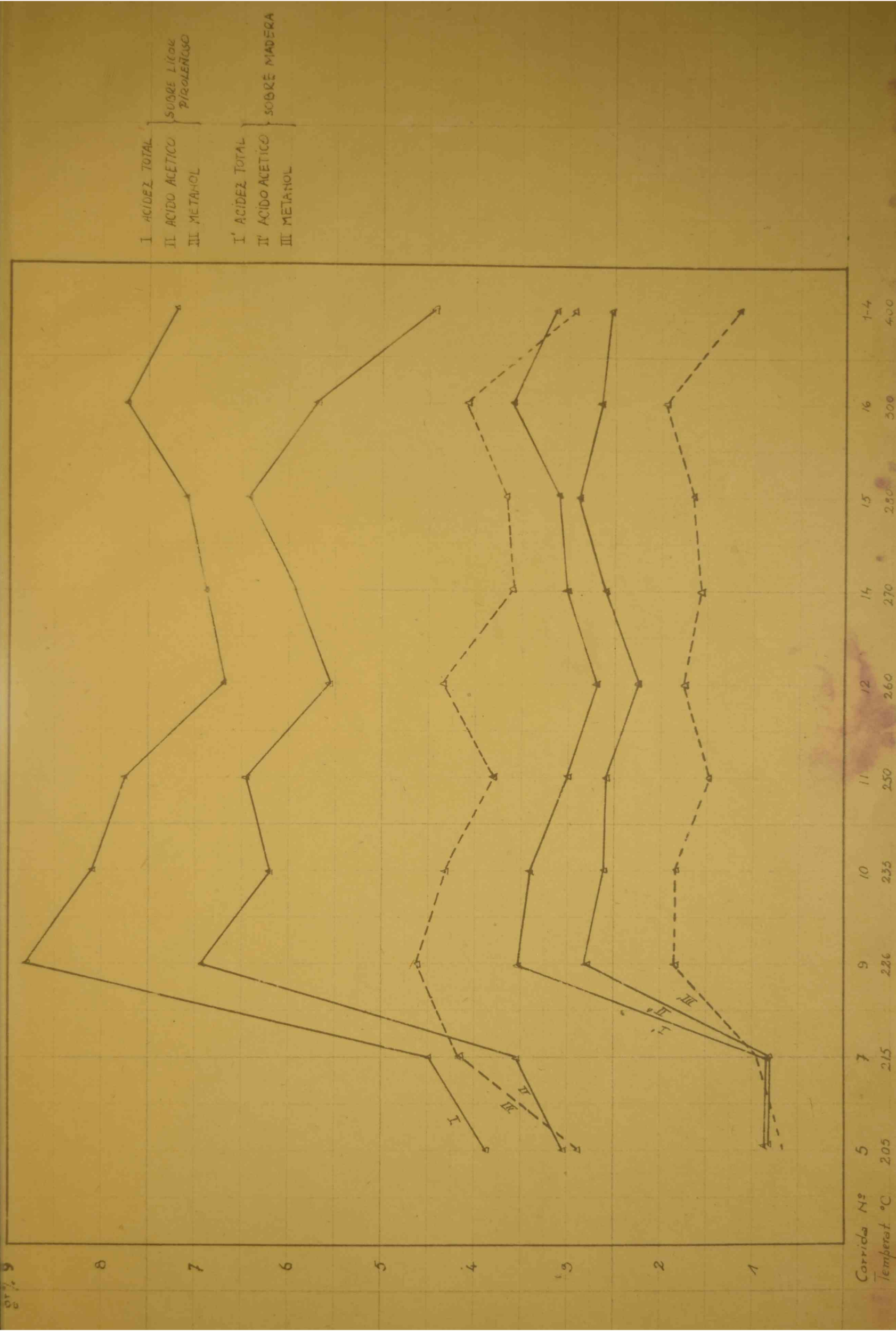
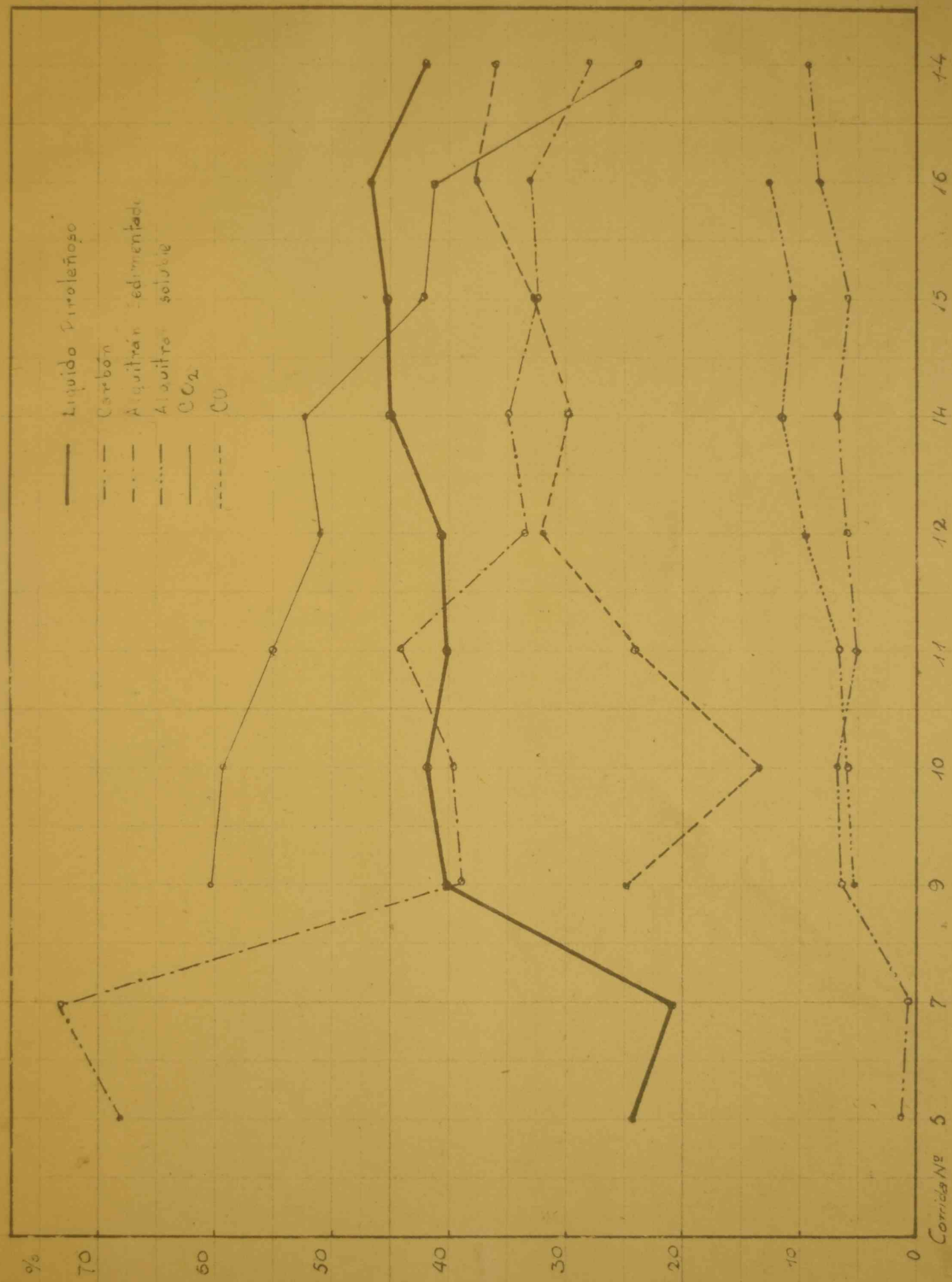


TABLA N.º 2

Rendimientos parciales de volátiles y carbón a distintas temperaturas

Corr. da N.º	Temp. °C	Líquido pirole- ñoso %	Carbón %	Alquitran %		Gases		Volúmen de gases despren- dido
				Sed.	Solub.	CO ₂ %	CO %	
5	205	24.0	67.5	1.6	—	—	—	—
7	215	20.2	72.8	0.98	—	—	—	—
9	226	40.0	38.7	6.70	5.76	59.6	24.83	—
10	235	41.7	38.9	7.16	6.25	58.5	13.8	—
11	250	39.5	43.8	5.00	7.10	54.6	23.6	0.665
12	260	40.2	33.7	6.20	9.95	50.6	32.1	0.453
14	270	44.6	34.9	6.95	11.63	52.0	29.8	0.835
15	285	44.5	32.4	6.00	11.3	42.00	32.5	0.838
16	300	45.5	32.7	7.95	12.45	41.00	37.5	0.972
1/4	400	43.89	27.6	8.35	—	44.00	35.6	—



f) -CUADRO N° 3-

Analisis del carbón, y de la madera parcialmente destilada.-

Corri- da N°	Humedad %	Volátiles %	Coke %	Cenizas %	Carbón fijo %	Poder lorific superior calor
5	6.8	48.85	44.35	3.09	41.26	—
7	7.4	53.37	39.23	2.54	36.69	—
9	7.2	25.85	66.95	4.10	62.85	—
10	8.1	26.15	65.75	4.04	61.71	—
11	6.9	30.55	62.55	4.16	58.39	—
12	7.6	21.65	70.75	4.24	66.51	—
14	7.5	23.30	69.20	4. —	65.20	—
15	7.1	19.95	72.95	4.80	68.15	—
16	6.9	21.15	71.95	4.56	67.39	6.265
1-4	7.2	18.68	74.12	5.19	68.93	6.840

RENDIMIENTOS COMPARATIVOS DEL QUEBRACHO BLANCO

De la observación de la tabla adjunta resulta que el quebracho blanco rinde más alquitran, ácido acético y acetona que las otras dos maderas, rindiendo menos carbón y metanol.-

Si consideramos que el rendimiento del Jacarandá y el Guayacán en metanol es muy poco mayor que el del quebracho blanco, y que los rendimientos en carbón, difieren aproximadamente en un 12 %; la diferencia, en los otros productos, hacen que el quebracho blanco sea el más apto, para el uso en la destilación seca. En cuanto a la composición de los gases no condensables no hay una gran diferencia.-

CUADRO N° 4

Rendimiento comparativo del quebracho blanco con otras maderas argentinas

Madera	Líquido pirrole- noso %	Carbón %	Alquitran		Acido Acético Gr. %	Metanol gr. %		Gases		Volumen de gases despreñ- didos m ³
			Sedimen. %	Solub. %		gr. % alquitran	gr. % alquitran	CO ₂ %	CO %	
Quebracho blanco	43,89	27,6	8,35	no det.	2,51	1,37	0,945	44	35,6	no det.
Guayacan	34,9	39,0	3,50	no det.	2,13	1,45	1,34	51	28,3	no det.
Jacarandá	45,35	37,15	2,39	7,75	1,67	1,40	1,04	42	13,0	4,78

EFEECTO DE LA TEMPERATURA Y EL TIEMPO

El cuadro N^o 5 nos demuestra de como varían los rendimientos, según sea el control de la temperatura. Observando la gráfica que acompaña al cuadro mencionado, se vé que las carbonizaciones mejor llevadas son la 1 y la 3.-

En la carbonización 1 se ha llegado casi a los 400°C a los 30 minutos de estar realizando la operación, manteniendo la temperatura de 400°C. durante 45 minutos. De esta manera se logra aumentar el rendimiento en ácido acético en un 14% más que en el de la corrida 2 y en un aproximadamente 9,5 % mas que en la corrida 4.-

El rendimiento en metanol se aumenta en un 21,5 % más que en la corrida 2 y en un 7,7% más que en la corrida 4.-

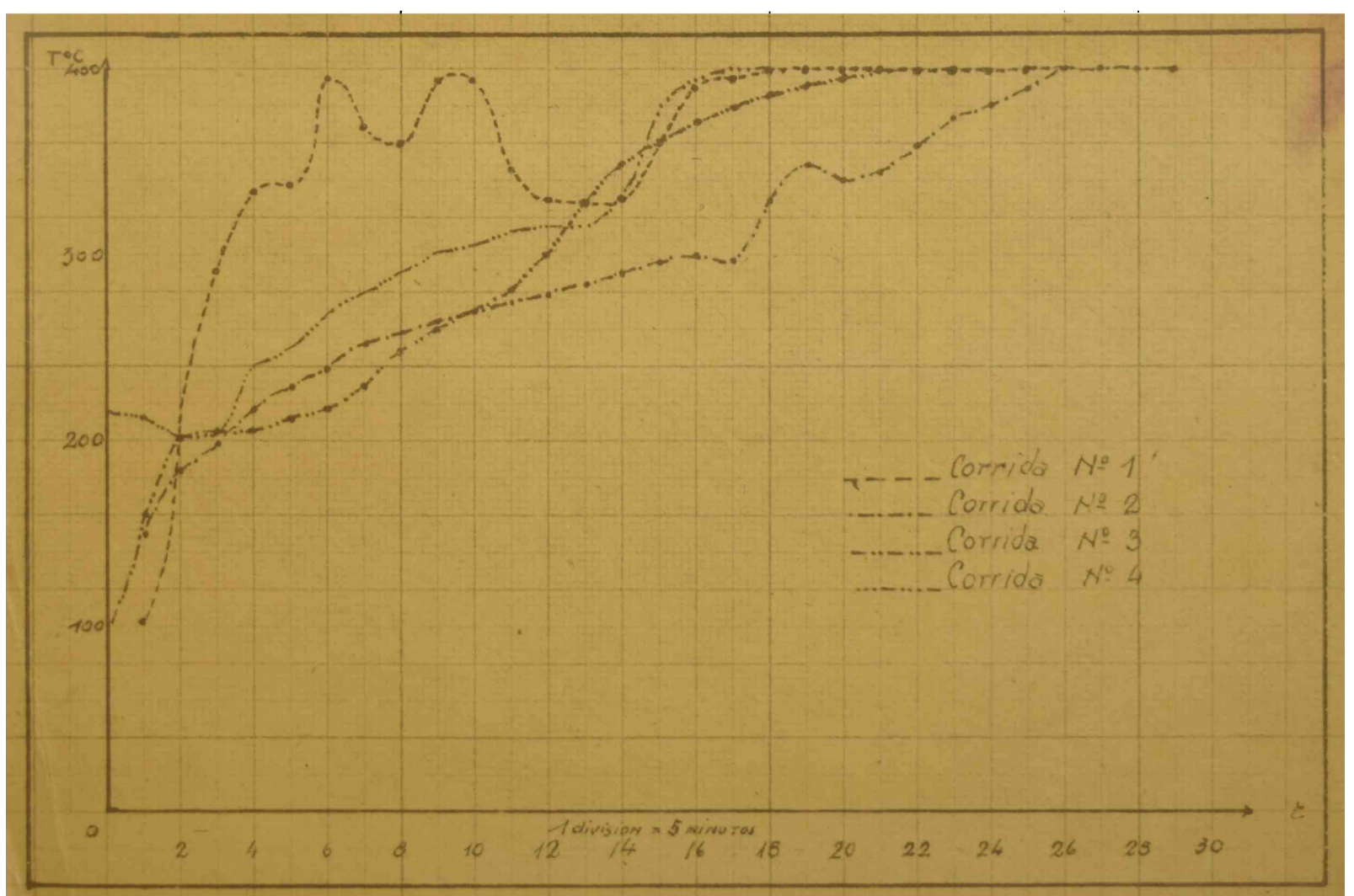
La destilación N^o 3, que se ha llevado controlandola el mayor tiempo posible (por cuanto gran parte de las lecturas se perdieron, por subsanar una pérdida de la retorta), tiene a su favor 20 minutos más de tiempo en la destilación. Como se observa los rendimientos son aún más aumentados, no solo en ácido y metanol, sino también en carbón, alquitran y líquido piroleñoso.-

Este conjunto de experiencias, vienen a demostrar pues parte de los resultados obtenidos por ¹Otmer y Schouring.-

CUADRO N° 5

Efecto del tiempo y la temperatura en cuatro corridas experimentales.

Corrida N°	Tiempo	Temper. °C	Liq. piroleñ % s/madera	Carbón % s/madera	Alquitran % s/madera	Ac. acetico % s/m.	Metano % l/m	GASES % l/m
1	2h15'	400	44.38	25.66	9.09	2.57	1.59	20.46
2	2h30'	400	42.50	27.00	8.00	2.21	1.26	22.40
3	2h35'	---	47.70	30.00	7.31	2.90	1.44	14.83
4	2h--	400	41.00	28.00	9.00	2.34	1.22	21.90



h CONCLUSIONES

- 1)- Los máximos de ácido acético y alcohol no concuerdan, como lo demuestran Othmer y Schuring.-
- 2)- La cantidad de ácido acético determinada oscila en el 3 % calculada sobre madera.-
- 3)- La cantidad de alcohol metílico, puede considerarse como el 1,5 % calculado sobre madera.-
- 4)- La cantidad extraordinaria de ácido acético, determinada por el Dr. Magnin, no ha sido confirmada en este trabajo.-
- 5)- La mejor temperatura para destilar es la de 300 °C.-
- 6)- Conviene elevar rápidamente la temperatura, sin pasar los 400 °C. y continuar la destilación, hasta la terminación de la operación manteniendo esa temperatura.-

Indroff-Knecht