

54

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE GUADALAJARA
INCORPORADA A LA UNIVERSIDAD AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS.

PASO INICIAL EN LA
INDUSTRIALIZACION
DEL AGUARRAS.

OBTENCION DE PINENO.

T E S I S

QUE PRESENTA EL SR.

LUIS XAVIER URZUA MACIAS

PARA OBTENER EL TITULO DE

INGENIERO QUIMICO



QUIMICA

GUADALAJARA, JAL., MEX., ABRIL DE 1948.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

1 esquema d. d. t.
4 gräfs. d. d. t.

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE GUADALAJARA
INCORPORADA A LA UNIVERSIDAD AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS.

PASO INICIAL EN LA
INDUSTRIALIZACION
DEL AGUARRAS.

OBTENCION DE PINENO.



QUIMICA

T E S I S

QUE PRESENTA EL SR.

LUIS XAVIER URZUA MACIAS

PARA OBTENER EL TITULO DE

INGENIERO QUIMICO

GUADALAJARA, JAL., MEX., ABRIL DE 1948.

A mis padres
con cariño y agradecimiento.

AGUARRAS.

INTRODUCCION.

Hasta ahora las aplicaciones del aguarrás han sido muy limitadas, su principal destino ha sido disolvente de pinturas, aplicación en la que paulatinamente le van substituyendo con ventaja nuevos derivados del petróleo.

Los grandes productores de aguarrás como son los Estados Unidos han visto la conveniencia de buscarle nuevas aplicaciones para darle más seguridades a la industria resinera; en esta investigación se encontró que el aguarrás y la colofanía pueden ser materia prima para otros productos con variadas aplicaciones.

Entre las aplicaciones de los productos derivados del aguarrás se pueden anotar las siguientes: hule sintético, alcanfor, disolventes de: hule, resinas sintéticas y aceites; solventes de alto punto de ebullición, preparación de carvacrol, timol y mentol, sulfonados para la industria textil, intermedios para colorantes, preservativos para madera, insecticidas, productos aromáticos y algunas más que trataremos al hablar de las reacciones del pineno.

Siendo México un país de importancia en la industria resinera y Jalisco de los lugares más beneficiados, me pareció conveniente y quizá útil tocar este asunto como tema de tesis. No voy a discutir los medios seguidos en México para sacar el aguarrás, sino tomar éste como materia prima y base de partida.

CONSTITUCION DEL AGUARRAS.—PROPIEDADES

El aguarrás es el producto exclusivo de la destilación, a una temperatura inferior de 180°C. de los jugos eleorresinosos

SUMARIO

- 1.—Introducción.
- 2.—Constitución del Aguarrás. - Propiedades.
- 3.—Clasificación.
- 4.—Reconocimiento Analítico.
- 5.—Pineno.-Su obtención.
- 6.—Calculo de la columna.
- 7.—Reacciones del pineno.
 - Reacciones terpénicas.
 - Reacciones de Adición.
 - Halogenación y acción de diversos ácidos.
- 8.—Conclusiones.
- 9.—Bibliografía.

frescos procedentes de diversas variedades de pinos; está formado por una mezcla de terpenos y una pequeña cantidad de sesquiterpenos y productos de oxidación. Los terpenos son hidrocarburos de fórmula $C_{10}H_{16}$, cuerpos que se encuentran ampliamente distribuidos en plantas, principalmente en la familia de las coníferas y cítricas; la mayor parte de los terpenos son incoloros, líquidos fuertemente refractivos que hierven entre 150 y 180 C y son fácilmente volátiles con el vapor. La mayor parte de ellos son ópticamente activos. En cuanto a su solubilidad, son semejantes a la de los hidrocarburos del mismo peso molecular.

Todos los terpenos contienen a lo menos un enlace etilénico y polimerizan cuando son calentados fuertemente y cuando se les pone en contacto con ácido sulfúrico; son fácilmente oxidables y a menudo acompañados naturalmente por derivados exiguidos, principalmente por alcoholes aldehídos y cetonas.

CLASIFICACION

Compuestos de la fórmula $C_{10}H_{16}$ contienen seis átomos de Hidrógeno menos que los correspondientes hidrocarburos alifáticos saturados.

Los terpenos olefinicos son compuestos de cadena abierta, en los cuales esta diferencia es compensada por tres dobles enlaces

Los terpenos monocíclicos contienen dos dobles enlaces y una cadena cerrada.

Los terpenos bicíclicos contienen un doble enlace y dos anillos; el principal componente del aguarrás, el pineno, pertenece a esta clasificación.

Sobre esta base, Isopreno C_5H_8 , es llamado hemiterpeno; hidrocarburos de fórmula $C_{15}H_{24}$ son llamados sesquiterpenos y sustancias complejas de fórmula $(C_5H_8)_n$ son conocidos como politerpenos.

LA COMPOSICION DEL AGUARRAS no es la misma en todos los países productores de esta sustancia pues hay algunos en que el aguarrás carece de pineno como en los países medite-

Es fundamental para obtener buenos resultados en la separación del pineno del aguarrás, que éste sea de reciente destilación; es un hecho conocido desde hace tiempo, el que la esencia, por acción del aire y la luz se espesa y colorea con prolongado almacenamiento, con un cambio considerable en sus propiedades físicas, así tenemos los siguientes datos correspondientes a una esencia de pino silvestre.

Intervalo de observación.	Densidad.	Poder rotatorio.
0 días	0.8624	17.13
28 ..	0.8697	16.82
80 ..	0.9277	13.51
130 ..	1.0330	5.86
191 ..	1.0584	1.44

A las modificaciones físicas que indican las anteriores cifras hay que unir las de orden químico. Tanto en esencias viejas (hasta 35 años) como en esencias nuevas, se demuestra que ya a unos dos meses y sobre todo en presencia de agua, se originan compuestos de naturaleza ácida (fórmico, acético, canfórico), alcohólica (soberol), aldehídica (a esta clase se atribuye el olor peculiar del aguarrás) y cetónica (verbenona), cuerpos de carácter neutro (resenos) y compuestos peroxidados.

Las modificaciones anteriores van acompañadas de cambios de color en la esencia. Esta debe ser incolora cuando puro, pero por envejecimiento y oxidación toma color amarillo, aunque se encuentre contenida en recipientes de vidrio. Frecuentemente se colorea en rojo o verde por ataque de la parte ácida a los metales de los recipientes que la contienen. Analizados los productos causantes de la coloración, se encuentran formiatos y acetatos de hierro, zinc, cobre; todas estas modificaciones que sufre el aguarrás bajan el rendimiento de pineno en la rectificación, por lo tanto deben utilizarse productos de reciente destilación.

RECONOCIMIENTO ANALITICO

Para conocer la calidad del aguarrás podemos hacer los siguientes ensayos:

Tienen algunas características semejantes a las del aguarrás; sin embargo, por medios físicos pueden descubrirse.

A.—Métodos físicos.—Su empleo ofrece la ventaja de necesitarse, en general pequeñas cantidades de producto que no experimentan alteración en algunos de los procedimientos y permiten por tanto, nuevas investigaciones sobre ellas.

Para su práctica se procede en primer término a una cuidadosa destilación de la esencia a analizar, la adición de sustancias volátiles hará que éstas se acumulen en las primeras porciones e igual ocurrirá con las fracciones finales si los adulterantes tienen temperaturas de ebullición superior a la del aguarrás.

Las características de las distintas fracciones permitirán descubrir el fraude y en algunos casos determinarlo cuantitativamente.

Entre las empleadas con este objeto merecen citarse; temperaturas de ebullición y de inflamación, densidad, índice de refracción y poder rotatorio. Sus valores para el aguarrás y para los adulterantes más frecuentes se reúnen en el cuadro siguiente:

Aguarrás.	152-160		34 C	0.865	1.473	29°
Gasolina.	60-120		34°C	0.65-0.73	1.38-.44	0
Petróleo.						
Kerosene.	70-175		34 C	0.72-0.75	1.37-1.45	0
White-Spirit	140-175		24-38 C	0.76-0.81	1.41-1.44	0
Benzoles.	70-130	34°C		0.855-0.900	1.50	0
Solvent. Nafta.						
Ligero.	130-170		21-23	0.865-0.875	1.50	0
Id. pesado.	160-190		24-38	0.890-0.91	1.496	0
Teralina	205		78	0.980	1.54	0
Decalina	190		57	0.890	1.467	0

B.—Métodos químicos.—Como base de ellos se toma la composición del aguarrás y de los adulterantes: aquel es un producto terpénico formado de cuerpos que tienen dobles enlaces y que polimerizan fácilmente; los adulterantes terpénicos tendrán en mayor o menor escala las mismas propiedades.

Los adulterantes no terpénicos son compuestos de naturaleza variable; hay productos formados por hidrocarburos saturados (derivados de petróleos americanos) que presentarán dife-

Reacción de Wolff.—Se emplean las siguientes disoluciones:

Cloruro Ferrico al 1 por 1000

Ferrocianuro Potásico al 1 por 500.

Se mezclan cuatro c. c. de la primera con cuatro de la segunda y se agregan de dos a diez gotas de la esencia.

Si contiene adulterante se produce un color azul y en ocasiones precipitado de azul de prusia, si no los hay se observa una ligera coloración verde. Las soluciones han de ser recientes.

Reacción de Halphen. La esencia se mezcla con fenol y tetracloruro de carbono. Se hace llegar sobre la disolución vapores de bromo y si hay adulterante se produce una coloración que va del rojo vinoso al violeta.

Benzoles. Reacción de King. Se emplea el siguiente reactivo:

Disolución acuosa de Sulfito Cúprico al 1% 20 c. c.

Agua Oxigenada 1 c. c.

Se agrega sobre dos c. c. de la esencia a analizar y si contiene algunos de estos productos toma color pardo al calentar ligeramente.

White spirit y derivados del petróleo. Método de King.—No es un procedimiento químico sino físico y se basa en que el aguarrás (2 cc) es totalmente soluble a 20 C en anhídrido acético (10 c. c.) mientras que si contiene petróleo se produce un enturbiamiento y hasta una separación del adulterante.

Una vez determinada la pureza de un aguarrás mediante los datos dados anteriormente, se puede pasar a la separación del pineno de las esencias puras.

Las propiedades químicas se verán al tratar las reacciones del pineno. Para las síntesis industriales que se hacen con el pineno, se utiliza el llamado pineno técnico, siendo éste la porción del aguarrás que destila bajo 160°C.

Con la destilación del aguarrás para separar el pineno no se logra una separación absoluta del pineno de los demás terpenos cosa que es difícil, sino únicamente una concentración de éste lo suficiente para ser útil en síntesis industriales.

De un aguarrás listo para ser destilado; es decir, de un aguarrás puro, se pueden separar por destilación fraccionada dos porciones, siendo una pineno y la otra, una mezcla de terpenos y sesquiterpenos de punto de ebullición superior al del pineno y semejantes entre sí, por lo que se pueden agrupar como un solo componente. En adelante llamaré a esta mezcla "terpenos monocíclicos" aunque no es exacta esta denominación, lo hago únicamente como medio de abreviación; por lo tanto, después de someter el aguarrás a un proceso de destilación fraccionada, obtendremos un destilado de pineno y un residuo de "terp. mon".

Con mezclas como éstas, de sustancias íntimamente relacionadas, con propiedades físicas y químicas semejantes, se pueden usar con exactitud las leyes de Rault y Dalton para determinar la curva de puntos de ebullición que veremos a continuación.

La ley de Rault establece que la introducción de una sustancia disuelta o soluto en un líquido volátil, baja la presión de vapor del líquido si el soluto no es volátil, o baja la presión parcial de vapor del solvente si el soluto es volátil. Se ha encontrado que lo que baja la presión de vapor, para soluciones ideales, es proporcional a la mol fracción de la sustancia disuelta y la relación puede ser expresada por la siguiente ecuación:

$$p = p_0 x_0$$

donde p es la presión parcial del solvente, p_0 es la presión de vapor del solvente puro y x_0 es la mol fracción del solvente en la mezcla.

La ley de Dalton expresa que cuando existe una mezcla de gases ideales, cada gas experimenta una presión exactamente igual a la que experimentaría la misma cantidad de gas ocupando

el volumen total de la mezcla, o sea que la presión total experimentada por la mezcla de gases es exactamente igual a la suma de las presiones individuales de cada uno de los gases si cada uno ocupara sólo el volumen total.

Para la aplicación de estas leyes necesitamos por lo tanto determinar las presiones de vapor de los componentes. Las presiones de vapor del pineno son fácilmente encontradas en tablas que nos dan sus valores, siendo estos los siguientes:

Grados centígrados.	39.0	72.5	89.8	109.3	121.8	131.5	139.2					
146	152	156	milímetros;				10	50	100	200	300	400
500	600	700	760.									

Las presiones de vapor del grupo "terp. mon" necesitamos determinarlas mediante la ecuación de Clausius y Clapeyron.

$$\log \frac{P_2}{P_1} = \frac{L}{2.303 \times 1.987} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Donde:

R = 1.987 cal/oK/mol = constante de la ley de los gases.

P₁ = presión que podemos conocer que corresponde al punto de ebullición.

T₁ = Temperatura dada en grados kelvin, del punto de ebullición del residuo 185°C.—458°K.

P₂ = Presión de vapor que necesitamos conocer correspondientes a una temp. T₂

T₂ = una temperatura dada en grados kelvin, que fijaremos.

L = Calor molecular de vaporización: 9,618 calorías por mol según la regla de Trouton.

La regla de Trouton establece que, la relación del calor molecular de vaporización, L_v de una substancia a su punto de ebullición normal, a la temperatura absoluta de su punto de ebullición T_s, es una constante aproximadamente igual a 21.

$$\frac{L_v}{T_s} = K = 21$$

Con estos datos podemos hacer uso de la ecuación de clapeyron:

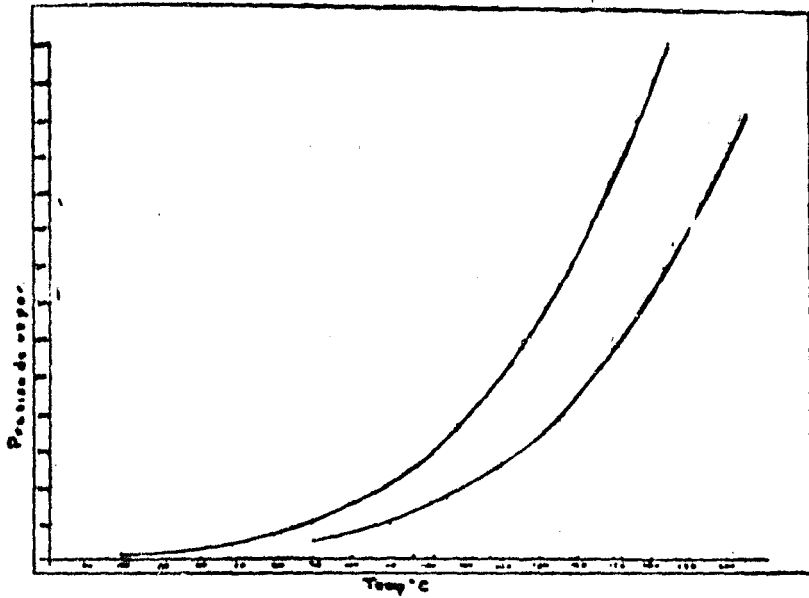
$$\log \frac{P_2}{760} = \frac{9,618}{2,303 \times 1,9871} \left(\frac{1}{458} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Dando valores a T_2 obtendremos valores correspondientes a P_2 , de esta manera se obtuvieron los siguientes valores para "terp.mon."

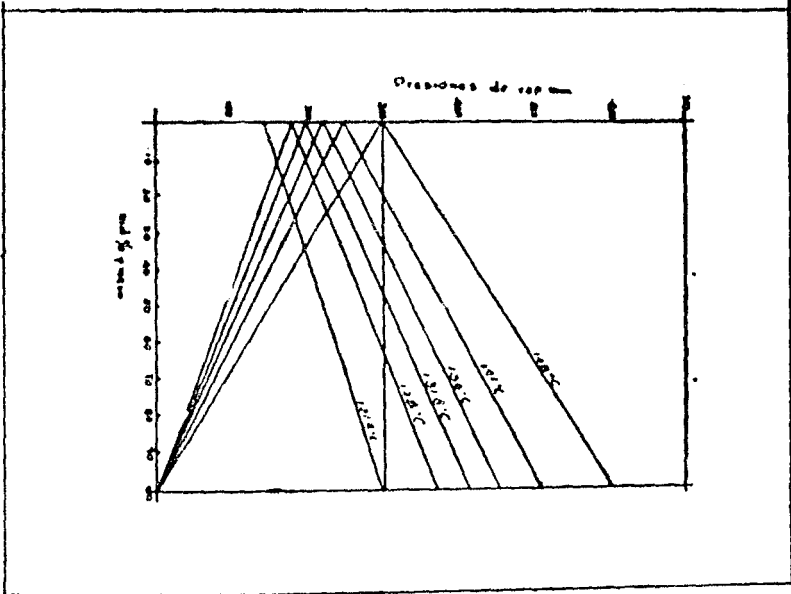
Grados C.	90	110	125	140	160	180	200	250
m. m.	46.8	93.48	151.62	240	403.0	677.38	867.3	1204

Con los datos anteriores se pueden construir las curvas de presiones de vapor de los componentes, donde se plotean las temperaturas en grados C. como abscisas y las presiones de vapor en milímetros como ordenadas.

Con las curvas de presiones de vapor podemos construir las curvas de presiones parciales y totales, para la mezcla pino- "terp.Mon" a diferentes temperaturas. Las abscisas representarán las mol% de pino y en las ordenadas, del lado derecho del diagrama las presiones de vapor del puro pino y del lado izquierdo el grupo terp.mon.



QUIMICA



Uniendo los puntos correspondientes a una temperatura, de los dos componentes de la mezcla, obtendremos rectas que representan las presiones totales del sistema y uniendo estos puntos (que corresponden en cada lado a 100 mol % del componente de que se trata) con 0 mol %, y 0 m. m. de presión de un componente, obtendremos rectas correspondientes a la presión parcial de éste componente. Generalmente no se trazan sino solamente las curvas de presión total del sistema y las de presión parcial de un solo componente, pues para saber la presión parcial del otro componente a una composición dada, ésta será, por la ley de Dalton, la diferencia a la presión total.

Con estas curvas ya podemos trazar los diagramas de punto de ebullición del sistema a concentraciones de 0 a 100% de pineno.

Este diagrama del punto de ebullición del sistema es de presión constante y para determinarlo se trazará una línea horizontal en el diagrama de curvas de presiones parciales y totales a la altura de la presión a que va a someterse el sistema.

Es conveniente llevar a cabo la operación a presión reducida, para evitar polimerizaciones con temperaturas elevadas, además de hacer más fácil el calentamiento con vapor a baja presión. Por lo tanto la curva de puntos de ebullición del líquido que se calcula a presión constante se hará para 300 m. m. Si se baja demasiado la presión los puntos de ebullición de los terpenos van acercándose, llegando a ser igual a 10 m. m. el punto de ebullición del címeno y pineno.

Junto con la curva de punto de ebullición del líquido se forma la curva del vapor en equilibrio con este líquido. Esta curva también se determina con el diagrama de presiones parciales y totales, tomando en cuenta que la mol fracción de la sustancia en el estado de vapor es proporcional a la presión parcial.

Por lo tanto se trazará una horizontal en la curva de presiones vs. concentraciones a la altura de 300 m. m. y tomaremos para hacer la curva, los puntos en que crucen las líneas de presiones totales a diferentes temperaturas a esta línea horizontal. Así se formará el siguiente cuadro que servirá para hacer el diagrama de puntos de ebullición.

canzado entre el vapor que entra y el líquido que sale de un plato.

Tomaré para hacer el cálculo de la columna, una alimentación de 100 lbs. mol de mezcla por hora, 13,600 lbs. aproximadamente.

La mezcla alimentada contendrá 80 % de pineno y 20% de terpenos monocíclicos, sesquiterpenos y productos de oxidación. El residuo contendrá 5% de pineno y el destilado 95% de pineno. El alimento entrará suficientemente calentado para no afectar las mols totales de vapor pasando por el plato de alimentación.

$V_n = V_m$ Vapor pasando sobre y bajo el de alimentación respectivamente.

Se empleará vapor indirecto para el calentamiento de la columna.

Un balance de material nos da:

$$(0.80) (100) = 0.95D - 0.05 W.$$

$$0.05 W = 0.05 (100 - D)$$

$$\therefore D - 75 = 83 \text{ lbs. mol. Destilado.}$$

$$\underline{\quad .90 \quad}$$

$$W = 17 \text{ lbs. mol. Residuo.}$$

La relación de reflujo mínima nos es dada por la siguiente fórmula:

$$0 - x_d - y_c \\ \text{---} = \frac{\quad}{\quad} = 0.95 - 0.88 = 0.875$$

$$D - y_c - x_c \quad 0.88 - 0.8$$

x_d = composición del destilado.

x_c, y_c = coordenadas del punto de contacto de la curva de equilibrio y la línea "q".

canzado entre el vapor que entra y el líquido que sale de un plato.

Tomaré para hacer el cálculo de la columna, una alimentación de 100 lbs. mol de mezcla por hora, 13,600 lbs. aproximadamente.

La mezcla alimentada contendrá 80 % de pineno y 20% de terpenos monocíclicos, sesquiterpenos y productos de oxidación. El residuo contendrá 5% de pineno y el destilado 95% de pineno. El alimento entrará suficientemente calentado para no afectar las mols totales de vapor pasando por el plato de alimentación.

$V_n = V_m$ Vapor pasando sobre y bajo el de alimentación respectivamente.

Se empleará vapor indirecto para el calentamiento de la columna.

Un balance de material nos da:

$$(0.80) (100) = 0.95D - 0.05 W.$$

$$0.05 W = 0.05 (100 - D)$$

$$\therefore D - 75 = 83 \text{ lbs. mol.} \quad \text{Destilado.}$$

$$\underline{\quad\quad\quad}$$

$$.90$$

$$W = 17 \text{ lbs. mol.} \quad \text{Residuo.}$$

La relación de reflujo mínima nos es dada por la siguiente fórmula:

$$\frac{0 - x_d - y_c}{D - y_c - x_c} = \frac{0.95 - 0.88}{0.88 - 0.8} = 0.875$$

$$D - y_c - x_c \quad 0.88 - 0.8$$

x_d = composición del destilado.

x_c, y_c = coordenadas del punto de contacto de la curva de equilibrio y la línea "q".

En el caso de reflujo mínimo, en este punto interseccion las líneas operantes. La ecuación de esta línea es:

$$y = \frac{q}{q-1} x - \frac{xf}{q-1}$$

Esta línea cruza la diagonal $x = y$ en el punto $x = x$, $y = x$:
y su pendiente es

$$\frac{q}{q-1}$$

variará según sean las condiciones del alimento, en el caso que nos ocupa que el alimento entra a una temperatura igual a la existente en el plato de alimentación la línea "q" será vertical y seguirá el eje $x = 0.8$.

La cantidad "q" se define como el calor total necesario para convertir una mol de alimento, en vapor saturado, dividido por el calor latente molal.

Usaré como relación de reflujo de la columna 1.2

$$\therefore R = 1.2$$

$$\frac{D}{W}$$

$$D = 83 \text{ lbs. mol.}$$

$$W = 17 \text{ lbs. mol.}$$

$$O_n = 1.2 \times 83 = 99.6$$

$$V_n = D + O_n = 83 + 99.6 = 182.6$$

O indica el reflujo. Un balance del material más volátil en el último plato nos da:

$$V_n y_n = (O_{n+1} x_{n+1}) + D x_d \quad \dots\dots\dots(1)$$

$$y_n = \frac{(O_{n+1} x_{n+1})}{V_n} + \frac{D}{V_n} x_d \quad \dots\dots\dots(2)$$

Substituyendo valores en la fórmula número 2

$$y_n = \frac{99.6}{182.6} x_{n+1} + \frac{83}{182.6} \quad (0.95)$$

$$y_n = 0.55 x_{n-1} + \frac{83}{191.4} \quad (0.95) \quad \dots\dots\dots (3)$$

(3) es la ecuación de una recta con pendiente igual a 0.55

Esta recta se llama línea operante y corresponde a la sección de agotamiento de la columna, sección que está sobre el plato de alimentación.

$$y_m = \frac{O_m}{V_m} x_{m-1} - \frac{W}{V_m} x_w = \frac{199.6}{182.6} x_{m-1} - \frac{17}{182.6} \quad (0.05)$$

Ecuación de una recta que es la línea operante de la columna bajo el plato de alimentación y cuya pendiente es 1.093.

La colocación de estas rectas en el diagrama se pueden hacer mediante el conocimiento de un punto y una pendiente, éstos son:

Sección de agotamiento punto $x_n = 0.95$

pendiente = 0.55

Sección de desdoblamiento punto $x_w = 0.05$

pendiente = 1.093

Con estos datos se trazan las líneas operantes en el diagrama. Para determinar los platos teóricos empezamos con $x_d = 0.95$ y el valor de x_t o sea la composición del líquido en el plato superior lo encontramos trazando una horizontal del punto $x_d = 0.95$ a la curva de equilibrio, la intersección nos dará un valor de x que es el que buscamos.

Para encontrar un segundo valor de x igual a la composición del líquido en un plato inferior, bajamos en la primera intersección con la curva, una vertical hasta tocar la línea operante y luego una horizontal a la curva de equilibrio que nos dará el valor de x buscado. Siguiendo este proceso hacia abajo por las líneas operantes hasta encontrar el valor x_w encontramos que catorce platos teóricos necesita la columna para la concentración del pineno, alimentándose con 100 lbssmol de aguarras. Estando el plato de alimentación en el cruce de las líneas operantes a 5 platos bajo el superior.

Hasta ahora solo hemos tratado de platos teóricos, sin embargo, una columna cuando es construida no esta formada por platos que actuan perfectamente, por lo tanto al aplicar el método anterior, para la determinación de platos reales que deberá tener la columna, es necesaria convertir los platos teóricos o platos prácticamente necesarios para ejecutar el trabajo. El factor para éste objeto es conocido como eficiencia de plato.

Eficiencias de 50% a 70% para mezclar binarias en columnas de medidas ordinarias, es la regla; aunque se pueden obtener eficiencias bajo 50% en columnas mal diseñadas y eficiencias hasta de 100% en las grandes columnas destinadas a la fraccionación de las partes ligeras del petróleo.

Para la columna que nos ocupa tomaremos una eficiencia media de 60% por lo tanto se necesitarán 24 platos reales y el plato de alimentación estará 9 platos bajo el superior.

El dipenteno puro tiene las propiedades de la mezcla anterior y además es el utilizado en la fabricación del isopreno.

Las transformaciones que sufre el pineno son indicadas en el siguiente esquema:



Pineno



Dipenteno



Isopreno

2.—Canfeno.—Emigración de enlaces del pineno.

También ésta isomerización tiene importancia industrial con vistas a la síntesis del alcanfor. La conversión de pineno en canfeno con rendimientos interesantes se hace hoy por esterificación del pineno.



Pineno



Canfeno

3.—Terpinenos.—Cimeno.—Rotura de enlaces y deshidrogenación.

La acción del sulfúrico sobre el pineno ha sido muy estudiada y en general se obtiene una mezcla compleja en cuya composición dominan el terpinoleno y dipenteno cuando la concentración del ácido es de 50%. Si los ácidos con que se trabaja son muy concentrados producen polimerizaciones mientras que con los diluidos se producen hidrataciones. El ácido sulfúrico alcohólico favorece la formación de cimeno, que se obtiene o del a-

En el aspecto industrial los dipinenos se utilizan como agentes de vulcanización.

Reacciones de adición.

Resultan de la fijación sobre el pineno de varios reactivos.

1.—Hidrogenación.—Oxidación, sulfuración y nitración del pineno. Las aplicaciones industriales correspondientes a este grupo son hoy limitadas, debido al imperfecto conocimiento de los cuerpos que se producen, en cambio son muy interesantes éstas reacciones desde el punto de vista científico, porque ofrecen múltiples consideraciones sobre la estructura del pineno y pueden en su día ser el origen de nuevos usos del aguarrás.

2.—Acción de los ácidos orgánicos. Especialmente acético y oxidación por el aire.

a) Acción del ácido acético. Los ácidos pueden actuar sobre el pineno de varias maneras, entre ellas destruyendo la unión 5-7 con lo que resultan terpenos monocíclicos o alcoholes de la misma clase si hay hidratación y trasponiendo dicho enlace en la posición 4-7 con lo que se originan compuestos pertenecientes a los tipos del canfeno y fencheno.

Se obtienen unos u otros resultados según la naturaleza del ácido y condiciones operatorias.

Para la preparación del alfa terpineol según el siguiente esquema resulta de fijar sobre el alfa pineno una molécula de agua.



Terpineos.

Se utiliza la acción en frío del ácido acético en presencia del ácido benceno sulfónico y subsiguiente saponificación. El alfa terpineol es un producto industrial, pero sus rendimientos

resinas sintéticas. Puede ser hidrogenado, deshidrogenado, sulfonado o hidratado, reacciona con ácido sulfúrico, halógenos y alcoholes para formar mercaptanos tioéteres, compuestos halogenados y éteres respectivamente. Muchos de tales derivados han sido preparados y a algunos se les ha encontrado uso, sin embargo éste campo está aún inexplorado. Además de las reacciones anteriores podemos añadir la síntesis del alcanfor que se hace a partir del pineno, siendo un proceso extenso que no es posible desarrollar aquí.

En éste trabajo me he limitado a tratar en especial la separación del pineno del aguarrás ya que éste es el origen de las numerosas reacciones que he citado brevemente, pues muchas de ellas necesitan en particular un estudio amplio para su producción en grande escala.

CONCLUSIONES:

La industria de la trementina en la República ha sido explotada en gran escala especialmente en los Estados del centro y del sur.

Según datos estadísticos, del total de la producción anual, el mercado nacional ha consumido sobre el 57% de brea y el 22% del aguarrás, habiéndose vendido el resto al mercado exterior. La demanda exterior de aguarrás es muy variable, se exportaron 1,789 toneladas en el año de 1935 contra 3006 que salieron del país en 1939.

La explotación de la miera o resinas segregadas por las coníferas es muy conocida en varios Estados de la República, donde la cantidad que se obtiene de los árboles ha hecho atractiva su explotación bajo el punto de vista industrial. Sin embargo la industrialización de la trementina se ha concentrado a la destilación de la trementina para obtener aguarrás y brea con un rendimiento aproximado de 66.5% de brea 16.5% de aguarrás.

La industrialización de la trementina sólo ha llegado a los primeros pasos de lo que podría ser una industria de importancia. En México se debe procurar la producción de derivados del aguarrás que actualmente se importan.

BIBLIOGRAFIA:

The chemistry of the non-benzenoid.

Hydrocarbons.—Benjamin T. Brooks.

Organic Chemistry.—L. J. Desha.

Resinas.—M. Tomeo.

Terpenes and Related Materials.—Folleto de la Hercules Powder Co.

U. S. Patent No.—2,052,743.—Sept. 1936.—Bibb.

U. S. Patent No.—2,052,745.—Sept. 1936.—Bibb.

U. S. Patent No.—2,052,744.—Sept. 1936.—Bibb.

The chemistry of Synthetic Resins.—Ellis.

Industrial and Engineering Chemistry.—vol, 34-No. 9-Sept. 1942.

Elements of Chemical Engineering.—B. adger and Mc. Cabe.

Chemical Engineering Handbook.—J. H. Perry.

Elements of fractional Distillation.—Robinson and Gilliland.