
UNIVERSIDAD LABASTIDA
Incorporada a la
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO.
Facultad de Ciencias Químicas.



DESTILACION SECA DEL ASERRIN DE LA MADERA
EN PRESENCIA DE SALES DE ZINC.



LUZ HELENA FERNANDEZ ALDANA.

Tesis Profesional
Dirigida por:

(ING. AURELIANO GARCIA FERNANDEZ)

Monterrey, N. L.

1958.



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.

UNIVERSIDAD LABASTIDA
Incorporada a la
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO.
Facultad de Ciencias Químicas.



**DESTILACION SECA DEL ASERRIN DE LA MADERA
EN PRESENCIA DE SALES DE ZINC.**

LUZ HELENA FERNANDEZ ALDANA.

Tesis Profesional
Dirigida por:

ING. AURELIANO GARCIA FERNANDEZ.

Monterrey, N. L.

1958.

Estas líneas van como símbolo de gratitud a todas las personas e instituciones que con su dirección, apoyo y cariño han hecho posible que las semillas que ellos sembrasen, alimentaran y cuidaran de la destrucción y raquitismo, fructificase en este modesto ensayo:

A mis padres que su ejemplo, sacrificio y cariño, abriesen el surco y la depositasen:

ING. JULIAN FERNANDEZ R.

MARIA A. DE FERNANDEZ.

A mis Maestras y Educadoras, R.M. Ma. de los Dolores Loyola, H.M.I.D.G. y Com.

Quienes con su comprensión, energía y cariño formaron mi segundo hogar, la Universidad Labastida, en donde no se escatimó sacrificio y ningún obstáculo para la implantación y desarrollo de esta mi carrera.

Al Claustro y Maestros de dicha Universidad, que con su sabiduría hicieron posible, no sólo el crecimiento y desarrollo, sino también la floración.

Al Director de mi Tesis, Ing. Aureliano García Fernández y excelente guía, Q. T. Manuel Rangel y al Q. F. B. José Luis Gómez Camargo, por su eficiente ayuda.

En el "Colegio Sor Juana Inés de la Cruz", Durango, Dgo., a su digna Directora María Avalos G. y personal, que con sus cuidados y enérgica vigilancia, el embrión no sufrió daño y germinó felizmente en ese ambiente tan propicio.

A mi hermana, Lic. María Feresa Fernández Aldana.

A mis compañeras.

I. HELENA FERNANDEZ A.

**DESTILACION SECA DEL ASERRIN DE MADERA
EN PRESENCIA DE SALES DE ZINC.**

I N T R O D U C C I O N :

I.— Materiales y Métodos.

- a).— Preparación de pastas de aserrín de madera con sulfato de zinc.
- b).— Destilación seca de estas pastas a presión constante con distintas velocidades de calentamiento.

II.— Parte Analítica.

Carbón.

- a).— Substancias solubles.
- b).— Humedad y materia volátil.
- c).— Cenizas y Carbono fijo.
- d).— Poder de adsorción.
- e).— Sulfato de Zinc.

Destilado.

- a).— Acidez total.
- b).— Fraccionamiento.
- c).— Acidez en la fracción 97° C.
- d).— Alquitranes.
- e).— Densidad.
- f).— Sulfato de Zinc.
- g).— Alcohol Metílico.
- h).— Acetona.
- i).— Fenoles.

III.— Balance.

- a).— Estudio Comparativo de los porcentajes de los distintos componentes obtenidos durante la destilación con sales de Zinc y obtenidos por la vía normal.

IV.— Conclusiones.

V.— Bibliografía.

INTRODUCCION

Desde la guerra 1914—1918, la casa Norite de Bélgica viene fabricando carbones activados por el llamado procedimiento "Belga", que consiste fundamentalmente en prensar una pasta de aserrin con lejía de sulfato de zinc, comprimida en fragmentos de tamaño apropiado al uso a que se va a destinar y someter este producto a una pirólisis siguiendo las reglas usuales para la destilación seca de la madera y eliminando luego por el lavado las sales de zinc.

A pesar del tiempo transcurrido de entonces a la fecha no hay en ninguno de los tratados de destilación de madera (Bibliografía 1, 2, 3 y 4), ni en ninguno de los trabajos o monografías sobre diferentes aspectos del problema, la más mínima referencia a la influencia que las sales de zinc puedan tener en la destilación, aparte de evitar la combustión de la carga cuando la pirólisis se hace en horno abierto. Este hecho fue el que nos hizo concebir la idea del presente trabajo cuyo fin consiste esencialmente en determinar si las sales de zinc afectan o no al proceso de destilación y si los destilados obtenidos por este procedimiento son aprovechados.

No vamos a idear ninguna técnica de destilación nueva, sino a estudiar sobre las técnicas clásicas, el resultado de la aplicación de sales de zinc a la madera antes de la pirólisis, estableciendo una comparación con maderas sin tratar, destiladas en idénticas condiciones.

MATERIALES Y METODOS.

a).— Preparación de pastas de aserrín de madera con sulfato de zinc.

Para la preparación de las pastas se utilizó exclusivamente aserrín de Pino procedente de los aserraderos de El Salto, Dgo., por ser esa una de las regiones donde existen enormes cantidades de este desperdicio que podría industrializarse en el caso de que los resultados fueran satisfactorios, desde el punto de vista económico.

El aserrín se tamizó previamente por una malla número cuarenta, a fin de descartar las astillas y trozos gruesos que harían el producto poco uniforme.

Se prepara una solución de sulfato de zinc al 50% utilizando la sal comercial.

En un recipiente galvanizado se colocan cinco litros de la solución anterior, se agregan setecientos cincuenta (750) gramos de aserrín y se hierve durante ocho horas.

La proporción entre el aserrín y la solución se determinó previamente a fin de que al final de la operación resulte una pasta espesa y homogénea.

Para secar las pastas se procedió primeramente a exprimir las, recuperándose en esta forma un 50% de la lejía inicial, cuyo contenido se determinó en cada caso para reajustarla y utilizarla en la preparación de las pastas siguientes; si se toma en cuenta que la concentración de esta lejía es más alta que la inicial, el consumo del sulfato de zinc resulta, en las siguientes operaciones, mucho menor de lo que a primera vista parece y aunque es muy laborioso calcularlo, pues varía bastante de una operación a otra, se puede fijar aproximadamente en un 40% la cantidad de sulfato de zinc la que se incorpora a la pasta.

Se prescindió de la operación de dar forma determinada a la pasta, pues en realidad esto sólo interesa cuando se va a destinar el carbón que se obtiene a usos especiales, pero como nuestro trabajo precisamente para establecer una comparación con destilaciones hechas con aserrín sin tratar, al cual no se le puede dar forma en estado de pureza, creímos que el modelar las pastas dándoles una determinada forma se podría introducir un factor de error en los

resultados ya que las condiciones de destilación pueden alterarse al cambiar la superficie del producto a destilar.

Las pastas obtenidas se dejan secar al aire, mezclándose después cuidadosamente los productos resultantes de las diferentes operaciones a fin de obtener un producto homogéneo.

b).— Destilación de las pastas a presión constante con distintas velocidades de calentamiento.

De los diferentes sistemas de destilación decidimos usar la retorta horizontal por ser el que más se presta a reproducirse en condiciones de laboratorio.

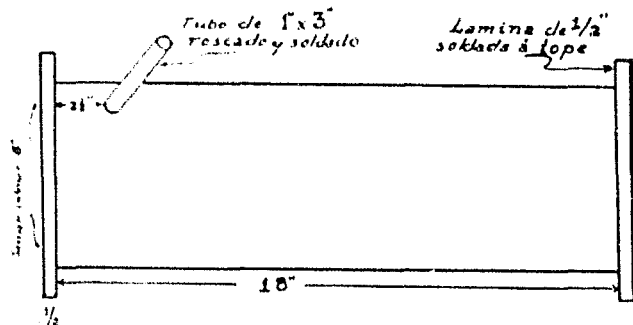
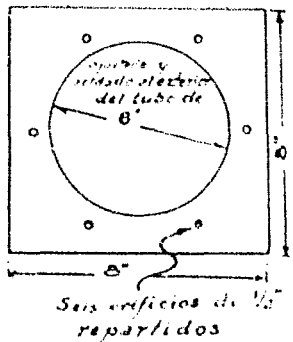
Para dicha operación se construyó una retorta utilizando un tubo de acero de 0.1524 mts. (6") de diámetro por 0.457 mts. (18") de largo; en un extremo de este tubo se le soldó una placa de acero de 0.0127 mts. ($\frac{1}{2}$ ") de grueso y 0.2032 por 0.2032 mts. (8x8"), en el otro extremo se le soldó a tope de las mismas dimensiones con una perforación central para empotrar el tubo perfectamente ajustado, esta placa tiene además, seis agujeros en la parte saliente, para tornillos de 0.0127 mts. ($\frac{1}{2}$ ") de grueso por 0.0508 mts. (2") de largo, con que se asegurará la tapa de la retorta; esta tapa la constituye una tercera placa de acero llevando los mismos agujeros para los tornillos que la segunda y además en su cara interior lleva tornuada una ranura circular de 0.0063 mts. ($\frac{1}{4}$ "), de profundidad por 0.0127 mts. ($\frac{1}{2}$ ") de ancho, en la que colocó un empaque de asbesto grafitado de 0.0127 ($\frac{1}{2}$ ") por 0.0127 mts. ($\frac{1}{2}$ ") de sección; esta placa-tapa es para unirse a su base mediante seis tornillos de acero de 0.0127 mts. ($\frac{1}{2}$ ") de diámetro por 0.0530 (2") de largo por fuerza. En la parte superior de la retorta y a 0.0635 mts. (2- $\frac{1}{2}$ ") de la tapa previa perforación se ha soldado un tubo galvanizado de 0.0254 mts. (1") de diámetro y 0.1524 metros de largo, provisto en su extremo exterior una reducción tipo campana para conectar tubería de cobre de 0.0127 mts. ($\frac{1}{2}$ ").

El refrigerante se construyó con un tubo de cobre de 0.0127 mts. ($\frac{1}{2}$ "), por cinco metros de largo, enrollado en forma de espiral de 0.30 mts. de diámetro por 0.40 mts. de alto, el conjunto se introdujo en un recipiente de lámina galvanizada provisto de circulación de agua. A su vez la retorta se colocó en el interior de una caja de ladrillo que hacía el papel de horno y se instaló en su parte inferior un quemador del tipo de "horno de estufa" con una longitud de 0.5588 mts. (22").

Los detalles de construcción de este equipo se consignan en el plano adjunto.

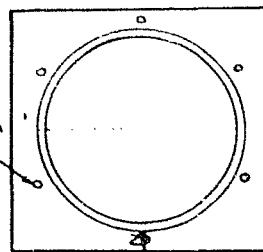
La técnica segunda para la destilación consistió en colocar dentro de la retorta una cantidad de aserrín equivalente a dos terceras partes del cupo de la misma, el peso de este aserrín varía según las condiciones intrínsecas y extrínsecas oscilando de (1,105) un mil ciento cinco gramos en el aserrín no tratado a (1,670) un mil seiscientos setenta gramos en el aserrín tratado.

Una vez colocada la carga, cerrada la retorta y establecida la circulación de agua en el refrigerante, se procedió a encender el quemador calentando

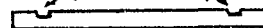


TAPA

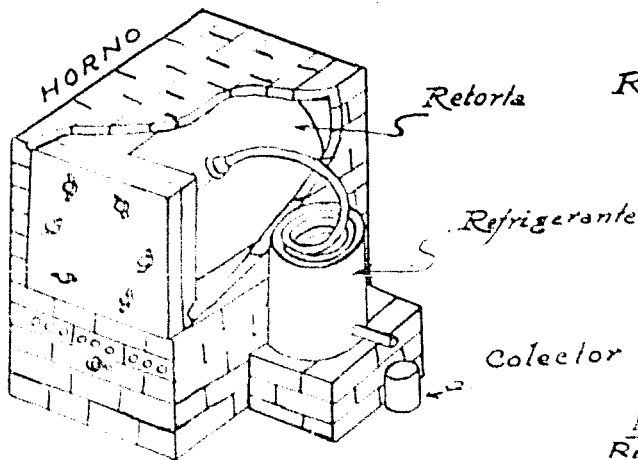
Seis orificios de 1/2" coincidentes con la base.



Ranura de 1/4" x 1/2" para alojar el empaque



Sección A-B



DETALLES DE LA RETORTA UTILIZADA

do al máximo de intensidad la torta hasta que comienza la destilación y se continúa después con el quemador a medio litro hasta el final.

Como la pirólisis es una reacción exotérmica, que una vez iniciada debe mantenerse por sí misma, se probó a suspender la calefacción una vez iniciada la destilación, pero los resultados obtenidos fueron negativos, probablemente como consecuencia del estado de división de la madera pues el fenómeno se manifestó por igual tanto en el aserrín tratado como en el no tratado.

La destilación se prolongó (8) ocho horas en unos casos y (12) doce horas en otros; se trató de hacer destilaciones más largas pero sin éxito, ya que después de las (12) doce horas, se suspende la destilación.

Se hicieron tres tipos de destilación en cada caso, calentando respectivamente en la forma siguiente:

Tipo I.— Llama alta durante todo el proceso.

Tipo II.— Llama baja durante todo el proceso.

Tipo III.— Llama alta al principio y media después de que comienza a destilar.

Los resultados finales de estos tres tipos de operación fueron aparentemente idénticos. De cada uno de éstos se hicieron cuatro pruebas y se mezcló el producto resultante a fin de disponer de un conjunto promedio.

En total se verificaron cuarenta y ocho destilaciones, de las cuales la mitad corresponde a aserrín no-tratado, destinado a servir de medio de comparación. En cada caso se dejó enfriar la retorta antes de proceder a descargar el carbón, después se extrajo éste cuidadosamente, se pesó y guardó en lugar seguro para proceder a su análisis.

PARTE ANALITICA.

Carbón.— En cada carbón se hicieron las siguientes determinaciones:

a).— **Substancias solubles.**— Esta determinación tiene por objeto fijar el contenido de sales solubles que el carbón contiene, ya que si se va a utilizar industrialmente necesitase eliminar dichas sales mediante el lavado.

Método.— Se pone (un) 1 gr. de carbón seco y se coloca en el crisol de Gooch con capa filtrante de asbesto y previamente tardado, se lava ocho veces con agua destilada caliente, se seca y se lleva a peso constante.

b).— **Humedad y materia volátil.**

Se sigue el método standard A.S.T.M. D-271-48-13.

c).— **Cenizas y Carbón fijo.**

Se siguió el método standard A.S.T.M. D-271-48-10 g 11.

d).— **Poder de Absorción**

Método.— En un vaso de precipitado de 250 ml. se colocan (cinco) 5 gr. de carbón seco, se añaden (cien) 100 ml. de agua y se calienta a ebullición. Se titula con una solución de (cinco centésimos) 0.05% de azul de metileno hasta que el color azul persista un minuto; los resultados se reportan en mg. de azul de metileno por gr. de carbón.

e).— **Sulfato de Zinc.**— Esta determinación tiene por objeto fijar la cantidad de sulfato de zinc que se queda en el carbón y la que destila, por lo cual se llevó a cabo no sólo en el carbón sino también en el ácido pirrólenoso y en aserrín.

Reactivos:— 1). — Solución de ferrocianuro de potasio; se pesan exactamente (veintidos) 22 gr. de ferrocianuro de potasio Q.P. se disuelven en (cien) 100 ml. de agua y se aforan a 500 ml.

2).— Solución valorada de sulfato de zinc. Se pesan exactamente (siete) 7 gr. de sulfato de zinc, se disuelven en (cien) 100 ml. y se aforan a 500 ml.

3).— Solución de ferrocianuro de potasio al 1% (uno por ciento).

4).— Sulfato de amonio sólido.

5).— Acido sulfúrico (uno a cinco) 1:5.

6).— Difetilamina en solución sulfúrica al (uno) 1%.

Titulación del ferrocianuro de potasio.— Se llena una bureta con solución de sulfato de zinc y se reparten muestras de (veinticinco) 25 ml. en matraces E.M. de (doscientos cincuenta) 250 ml., se disuelve a (cincuenta o setenta y cinco) 50 ó 75 ml. con agua destilada, se añaden a cada muestra (un) 1 gr. del reactivo 4); (veinticinco) 25 ml. del reactivo 5); (tres o cuatro) 3 ó 4 gr. de la solución 3); y (dos) 2 gr. del reactivo 6). Cuando el color azul alcanza su máximo desarrollo se añade con otra bureta la solución 1), hasta que el punto final ha sobrepasado en (uno o dos) 1 ó 2 ml.; el punto final se conoce por la desaparición del color azul; se anota la lectura. Débese tener cuidado de evitar un exceso de la solución 1); se agrega con la bureta respectiva la solución 2), hasta que una o dos gotas de la misma cambien de incolora a azul la solución, se nota la lectura y se calcula la normalidad del ferrocianuro de potasio.

Método.— El producto de la calcinación se disuelve con (veinticinco) 25 ml. del reactivo 5), y se traslada la solución a un matraz E.M. de (doscientos cincuenta) 250 ml., se diluye a (cincuenta o setenta y cinco) 50 ó 75 ml. y se trata cada muestra de igual manera que tratamos el Sulfato de Zinc en la titulación del ferrocianuro de potasio.

DESTILADO.

En el ácido proleñoso resultante de la destilación se verifican las siguientes determinaciones:

a).— Acidez total.— Como el ácido proleñoso contiene sustancias que cambian de color durante la titulación, no se puede verificar ésta por método ordinario ya que dichos cambios interfieren la coloración del indicador; se utilizó pues el sistema potenciométrico "pH" operando de la siguiente manera: como medidor se empleó un "pH" Meret 23" de la Casa Radiometer Copenhagen, provisto de electrodos de vidrio y calomel.— En un vaso de (doscientos cincuenta) 250 ml. se ponen (cincuenta) 50 ml. de solución (un decimo normal) 0.1N de NaOH y en la bureta correspondiente se coloca el ácido proleñoso; se ajusta el medidor al "pH" de la NaOH y se comienza a bajar ácido, agitando, hasta que la aguja del medidor marca (cero) 7.— Se verifican los calculos por el procedimiento ordinario.

b).— Fraccionamiento.— Se hizo la destilación fraccionada del ácido proleñoso bruto siguiendo la técnica que a continuación se expresa.— En un matraz bala de (doscientos cincuenta) 250 ml. se colocaron (cincuenta) 50 ml. medidos con pipeta, de ácido proleñoso bruto, se tapó el matraz con un tapon de hule provisto de una columna de fraccionamiento la cual se conectó a un refrigerante de Liebig, la columna se cerró por la parte superior con un tapon provisto de termómetro, la destilación se condujo lentamente recogiendo en

provetas graduadas de (diez) 10 ml. las distintas fracciones y se anotaron volúmenes y temperaturas.

c).— Acidez en la fracción 97° C.— Se siguió la técnica que se utilizó para la acidez total.

d).— Alquitranes.— Esta determinación tiene por objeto establecer la relación entre los alquitranes libres y el ácido pirólenoso. Se toman dos tubos de centrifuga graduados y se llenan de ácido pirólenoso bruto, al cual se ha tenido el cuidado de agitar previamente. Se centrifugan dichos tubos a (cinco mil) 5,000 R.P.M., durante treinta minutos, se sacan los tubos, se hace la lectura de la capa alquitranosa pasándola después a "porciento".

e).— Densidad.— Se utilizó la balanza de "Mchor Wesphal" con la técnica conocida.

f).— Sulfato de Zinc.— Esta determinación, como ya se dijo anteriormente, se hace con el objeto de ver la repartición de las sales de zinc durante la destilación.

Se toman (veinte) 20 ml. de ácido pirólenoso, se evapora a sequedad en un crisol de porcelana Núm. 1, y se cala nu. Con las cenizas se sigue el mismo procedimiento que se usó para el carbón.

g).— Alcohol metílico.— Se ensayó sin éxito el método para esta determinación basado en la destilación y comparación de densidades, descrito por Griffin en las páginas 497—498 de su obra *Technical Methods of Analysis*; en vista del resultado negativo anterior ensayamos con éxito el método A.O.A.C. 9.25 (Bibliografía 7), que fue el que se utilizó para las determinaciones. Temando en cuenta la escasa concentración del alcohol metílico que existe en el ácido pirólenoso, hemos modificado ligeramente el método agregando alcohol etílico que no interfiere la reacción y sirve para arrastrar el alcohol metílico durante la destilación.

- Reactivos:— 1).— Solución de $KMnO_4$ obtenida disolviendo (tres) 3 gr. de permanganato de potasio y (quince) 15 ml. de ácido orto-fosfórico en (cien) 100 ml. de agua.
- 2).— Alcohol etílico puro (exento de metanol).
- 3).— Solución oxálico-sulfúrica. Obtenida disolviendo (cinco) 5 gr. de ácido oxálico en (cien) 100 ml. de H_2SO_4 1:1.
- 4).— Reactivo de Schiff modificado. Preparado disolviendo (dos décimos) 0.2 gr. de rosanilina clorhídrica en (ciento veinte) 120 ml. de agua caliente; la solución se enfría y se le añaden (dos) 2 gr. de sulfito de sodio disueltos en (veinte) 20 ml. de agua y (dos) 2 ml. de HCl; el conjunto se afora a (doscientos) 200 ml. y se deja veinticuatro horas en el refrigerador. Después de las cuales se le añaden (cinco décimos) 0.5 gr. de carbon activado, se agita y deja reposar cinco minutos y se filtra.

Procedimiento.— Se diluye el ácido pirólenoso a la mitad con alcohol etílico 2); de esta solución se toman (veinticinco) 25 ml. y se llevan a un matraz bola de (ciento veinticinco) 125 ml. provisto de columna de fraccionamiento. Se destilan (ocho cinco decimos) 85 ml., cuidando que la velocidad de destilación sea de veinte gotas por minuto. Se toman (veinticinco centésimos) 0.25 ml. de este destilado y se lleva a un tubo de ensaye grande que contenga (cuatro veinticinco) 4.25 ml. de agua, se añade (dos) 2 ml. de la solución 1), se deja reaccionar durante diez minutos; se agita de vez en cuando y se le añade (dos) 2 ml. de la solución 3), más (cinco) 5 ml. de la solución 4); se agita cinco veces y se deja reposar una hora, se pasa a un tubo fotocolorimétrico y se lee la densidad óptica utilizando el filtro rojo.

Para la comparación se procede a establecer una gráfica de densidades ópticas, para lo cual tomamos diluciones de alcohol metílico desde (dos decimos) 0.2 a (uno dos décimos) 1.2 ml., en alcohol etílico al veintitres por ciento; de cada una de estas diluciones tomamos cinco muestras, que se tratan con el reactivo de Schiff, con la técnica anteriormente descrita. Los resultados promediados nos dan la gráfica adjunta, la cual a su vez fue nuevamente comprobada con soluciones de alcohol metílico de concentraciones conocidas y habiendo dado resultados satisfactorios, se utilizó como base para las determinaciones hechas en el ácido pirólenoso bruto.

h).— Acetona.— La determinación de acetona se lleva a cabo por el método de Messinger (Bibliografía 8), basado en la reacción del yodo y la acetona con formación de yodoforno.

- Reactivos:**— 1).— Solución de NaOH al ocho por ciento.
2).— Solución de H_2SO_4 al diez por ciento.
3).— Solución 0.2N de Yodo. Se obtiene disolviendo (veinticinco cinco décimos), 25.5 gr. de Yodo en (doscientos) 200 ml. de agua a los que previamente se le han añadido (cincuenta) 50 gr. de yoduro de Potasio. Se afora a un (1) litro.
4).— Solución (un décimo) 0.1N de Tiosulfato de sodio. Se prepara disolviendo (veinticinco) 25 gr. de Tiosulfato de sodio en un litro de agua.
5).— Solución de engrudo de almidón como indicador.

Se valora la solución de Tiosulfato de sodio por el procedimiento Yoduro-Dicremato-Acido. Se titula también el Yodo contra el Tiosulfato de sodio por el método conocido.

Se toman (veinticinco) 25 ml. de ácido pirólenoso previamente filtrado y se afora en un matraz de un litro, de esta solución se toman (diez) 10 ml. en un matraz EM. de (doscientos cincuenta) 250 ml. y se tratan con (veinte) 20 ml. de la solución 1), se agita y durante esta operación, con una bureta se entregan (cincuenta) 50 ml. de la solución 3), se deja reposar en el matraz durante una hora para que la reacción sea completa, después de esta condición, se le mezclan (veintidos) 22 ml. de la solución 2), se titula con la 3) y se aplica como indicador la 5).

Procedimiento.— Se diluye el ácido piróleñoso a la mitad con alcohol etílico 2); de esta solución se toman (veinticinco) 25 ml. y se llevan a un matraz bola de (ciento veinticinco) 125 ml. provisto de columna de fraccionamiento. Se destilan (ocho cinco décimos) 8.5 ml., cuidando que la velocidad de destilación sea de veinte gotas por minuto. Se toman (veinticinco centésimos) 0.25 ml. de este destilado y se lleva a un tubo de ensaye grande que contenga (cuatro veinticinco) 4.25 ml. de agua, se añade (dos) 2 ml. de la solución 1), se deja reaccionar durante diez minutos, se agita de vez en cuando y se le añade (dos) 2 ml. de la solución 3), más (cinco) 5 ml. de la solución 4); se agita cinco veces y se deja reposar una hora, se pasa a un tubo fotocolorimétrico y se lee la densidad óptica utilizando el filtro rojo.

Para la comparación se procede a establecer una gráfica de densidades ópticas, para lo cual tomamos diluciones de alcohol metílico desde (dos décimos) 0.2 a (uno dos décimos) 1.2 ml., en alcohol etílico al veintitres por ciento; de cada una de estas diluciones tomamos cinco muestras, que se tratan con el reactivo de Schiff, con la técnica anteriormente descrita. Los resultados promediados nos dan la gráfica adjunta, la cual a su vez fue nuevamente comprobada con soluciones de alcohol metílico de concentraciones conocidas y habiendo dado resultados satisfactorios, se utilizó como base para las determinaciones hechas en el ácido piróleñoso bruto.

h). Acetona.— La determinación de acetona se lleva a cabo por el método de Messinger (Bibliografía 8), basado en la reacción del yodo y la acetona con formación de yodoformo.

- Reactivos:**— 1)--- Solución de NaOH al ocho por ciento.
2)--- Solución de H_2SO_4 al diez por ciento.
3)--- Solución 0.2N de Yodo. Se obtiene disolviendo (veinticinco cinco décimos), 25.5 gr. de Yodo en (doscientos) 200 ml. de agua a los que previamente se le han añadido (cincuenta) 50 gr. de yoduro de Potasio. Se afora a un (1) litro.
4)--- Solución (un décimo) 0.1N de Tiosulfato de sodio. Se prepara disolviendo (veinticinco) 25 gr. de Tiosulfato de sodio en un litro de agua.
5)--- Solución de engrudo de almidón como indicador.

Se valora la solución de Tiosulfato de sodio por el procedimiento Yoduro-Dicremato-Acido. Se titula también el Yodo contra el Tiosulfato de sodio por el método conocido.

Se toman (veinticinco) 25 ml. de ácido piróleñoso previamente filtrado y se afora en un matraz de un litro, de esta solución se toma (diez) 10 ml. en un matraz EM. de (doscientos cincuenta) 250 ml. y se tratan con (veinte) 20 ml. de la solución 1), se agita y durante esta operación, con una bureta se agregan (cincuenta) 50 ml. de la solución 3), se deja reposar en el matraz durante una hora para que la reacción sea completa; después de esta condición, se le mezclan (veintidos) 22 ml. de la solución 2), se titula con la 3) y se aplica como indicador la 5).

i).— Fenoles.— Se trabajó por diferentes métodos para la determinación de los fenoles, basándose principalmente en la cualidad que tienen éstos de separarse mediante la disolución de un líquido no miscible en el agua. También se ensayó siguiendo la técnica recomendada por Villavecchia, (Bibliografía 8), cuyo principio es el de medir en determinadas condiciones la contracción del volumen producida al mezclarse una solución que contenga fenoles con otra que contenga sosa cáustica, pero ninguno de éstos dio resultados satisfactorios.

Finalmente se utilizó el método descrito por John H. Yoe, en su obra "Photometric Chemical Analysis" (pág. 413); éste consiste en comparar en un "fotocolorímetro" la coloración que desarrolla el reactivo Millon's, en presencia de fenoles; para ello se colocan en un tubo de ensaye grande (diez) 10 ml. de ácido pirrólico, se agregan (dos décimos) 0.2 ml. del reactivo de Millon's, y (tres) 3 gr. de HNO_3 se calienta en baño de agua hasta que desarrolle la teloración, se deja reposar durante dos horas y se pasa a un tubo del "fotocolorímetro" y se toman los datos que en la operación nos proporciona. Las lecturas que se obtengan se comparan con las que hagan cuando se trate, por el mismo procedimiento, una solución de fenol puro al (un centésimo) 0.01%.

Todos estos diferentes sistemas de investigación fueron trabajados escrupulosamente haciendo las comparaciones necesarias, utilizando soluciones de sustancias Q.P. para comprobar los métodos antes de ser aplicados a las determinaciones en ácido pirrólico.

BALANCE.

Al llevar a cabo todas las manipulaciones del destilado del material propuesto y utilizando los elementos en las proporciones y forma ya consignados en los capítulos anteriores, se fueron registrando los datos de los resultados que en el proceso se encontraron, ordenándose separadamente los correspondientes a cada una de las destilaciones de la serie o grupo que para promediar los resultados, se llevaron a efecto; promedio que se ha utilizado como base para la calculación para llegar al resultado final por sustancia obtenida de la pasta utilizada en la investigación.

Con esta información numérica promedio de las sustancias obtenidas de los procesos de investigación, se han construido los cuadros comparativos que adelante se consignan, en los que con objeto de eliminar posibles confusiones o repeticiones se han relacionado los grupos formados en las "técnicas de destilación" con sus resultados obtenidos, utilizando la numeración romana:

TECNICAS DE DESTILACION.

Aserrín Tratado.

- | | |
|-------|--|
| Grupo | I.— Destilación de ocho horas, con calentamiento fuerte durante toda la operación. |
| Grupo | II.— Destilación de doce horas, con calentamiento fuerte durante toda la operación. |
| Grupo | III.— Destilación de ocho horas, con calentamiento bajo durante toda la operación. |
| Grupo | IV.— Destilación de doce horas, con calentamiento bajo durante toda la operación. |
| Grupo | V.— Destilación de ocho horas, con calentamiento fuerte hasta el comienzo de la pirólisis, bajando la flama desde este momento hasta el final de la operación. |

- Grupo VI.**— Destilación de doce horas, con calentamiento fuerte hasta el comienzo de la pirólisis, bajando la flama desde este momento hasta el final de la operación.
- Aserrin No -- Tratado.
- Grupo VII.**— Destilación de ocho horas, con calentamiento fuerte durante toda la operación.
- Grupo VIII.**— Destilación de doce horas con calentamiento fuerte durante toda la operación.
- Grupo IX.**— Destilación de ocho horas con calentamiento bajo durante toda la operación.
- Grupo X.**— Destilación de doce horas, con calentamiento bajo durante toda la operación.
- Grupo XI.**— Destilación de ocho horas, con calentamiento fuerte hasta el comienzo de la pirólisis, bajando la flama desde este momento hasta la terminación de la operación.
- Grupo XII.**— Destilación de doce horas, con calentamiento fuerte hasta el comienzo de la pirólisis, bajando la flama desde este momento hasta el final de la operación.

C A R B O N .

a).— Substancias solubles.

$$\frac{100 \left((Pc + M_1) - (Pc + M_2) \right)}{P M} = \% \text{ Ss.}$$

Pc == Peso del crisol.

PM == Peso de la muestra

M₁ == Muestra antes de lavar.

M₂ == Muestra lavada.

Ss. == Substancias solubles.

Grupos.	% Ss.
I	58.5
II	56.0
III	55.8
IV	56.0
V	55.6
VI	57.8
VII	00.
VIII	00.
IX	00.
X	00.
XI	00.
XII	00.

b).-- Humedad y Material Volátil.

$$\frac{100 \left((Pc + M) - (Pc + Ms) \right)}{P + M} = \% \text{ HyMV.}$$

Pc. == Peso del crisol.

M. == Muestra.

Ms. == Muestra seca

PM. == Peso de la muestra.

HyMv. == Humedad y materia volátil.

Grupo:	% HyMV.
I	59.6
II	62.1
III	61.2
IV	60.1
V	61.5
VI	60.6
VII	47.26
VIII	47.3
IX	47.3
X	47.2
XI	47.5

C₁) .-- Cenizas.

$$\frac{100 ((Pc+C) - (Pe))}{P \cdot M} = \% C.$$

Pe. == Peso del crisol.

C. == Cenizas.

PM. == Peso de la muestra.

% C. == Porcentaje de Cenizas.

Grupos.	% Cenizas.
I	2.4
II	2.0
III	3.0
IV	2.5
V	2.2
VI	2.7
VII	7.7
VIII	7.7
IX	7.7
X	7.7
XI	7.6
XII	7.75

c).— Carbono fijo.

$$100 - (\% \text{ HyMV}) + (\% \text{ C.}) = \% \text{ CF.}$$

HyMV. = Humedad y Materias Volátiles.

C. = Cenizas.

CF. = Carbono Fijo.

% = Por ciento.

Grupos.	% CF.
I	38.0
II	35.9
III	35.8
IV	34.5
V	36.2
VI	36.7
VII	45.4
VIII	45.0
IX	45.0
X	45.1
XI	44.9
XII	45.5

d).-- Poder de adsorción.

Lec. (c)	Mg.
P M	ml.

Lec. -- Milímetros de azul de metileno.

c. -- Concentración del azul de metileno.

PM. -- Peso de la muestra.

Grupos.	Poder de Adsorción.
I	0.00195
II	0.00355
III	0.00210
IV	0.00320
V	0.00185
VI	0.00315
VII	0.00016
VIII	0.00015
IX	0.00014
X	0.00017
XI	0.00015
XII	0.00016

e).— Sulfato de Zinc.

$$\frac{\left(\frac{V}{K} \right) \left(\frac{Fe(CN)_6}{6} \right) \left(\frac{N}{K} \right) \left(\frac{Fe(CN)_6}{6} \right) \left(\frac{E}{1000} \right) \left(\frac{ZnSO_4}{4} \right)}{P \cdot M} = \% ZnSO_4$$

$$\frac{E}{ZnSO_4} = \frac{P \cdot A}{4}$$

V = Volumen gastado.

N = Normalidad del ferrocianuro empleado.

PM = Peso de la muestra.

E = Equivalente

PA = Peso Atómico.

Grupos.	% ZnSO ₄
I	39.9473
II	39.9912
III	39.9473
IV	39.9848
V	39.9912
VI	39.9473
VII	0.0
VIII	0.0
IX	0.0
X	0.0
XI	0.0
XII	0.0

DESTILADOS.

a).— Acidez total.

$$\frac{\left(\text{ml}_{\text{NaCH}} \right) \left(N_{\text{NaCH}} \right) \left(\frac{E_{\text{CH}_3 \text{ COCH}}}{1000} \right)}{P M} = \% \text{ AT. en AC.}$$

PM = ml. de ácido piróleñoso gastado.

AT en AC = Acidez total en ácido acético.

ml = Mililitros.

N = Normalidad.

E = Equivalente.

% = Por ciento.

Grupos	% AT en AC.
I	3.105
II	4.096
III	3.710
IV	3.760
V	3.710
VI	3.840
VII	8.54
VIII	8.35
IX	8.36
X	8.45
XI	8.52
XII	8.35

DESTILADOS.

b).— Fraccionamientos.

Grupos.	Milímetros por 100 de muestra que destilan a...			
	85°C.	92°C.	95°C.	97°C.
I	0.8	1.0	5.0	36.0
II	2.5	1.0	5.0	37.0
III	1.0	0.6	3.6	36.0
IV	1.2	0.6	3.6	33.5
V	0.7	0.7	2.0	36.0
VI	0.7	0.8	6.0	35.0
VII	1.1	2.0	3.0	39.0
VIII	1.2	1.2	3.4	36.5
IX	1.0	1.4	3.5	37.0
X	1.1	2.0	3.2	34.0
Xi	1.3	1.9	3.3	34.0
XII	1.2	2.0	3.0	35.5

DESTILADOS.

c).— Acidez en la Fracción 97° C.

$$\left(\frac{\text{ml}}{\text{NaCH}} \right) \left(\frac{N}{\text{NaCH}} \right) \left(\frac{E}{\frac{\text{CH}_3 \text{ COCH}}{1000}} \right) 100$$

M = % AF 97°C.

ml == Mililitros.

N == Normalidad.

E == Equivalente.

% == Por ciento.

AF == Acidez en la fracción.

M == ml. de la fracción 97°C que se gastan en la titulación.

Grupos	% AF 97°C
I	1.89
II	2.89
III	2.45
IV	2.35
V	1.88
VI	2.69
VII	6.28
VIII	6.12
IX	6.10
X	6.21
XI	6.12
XII	6.20

DESTILADOS.

d).— ALQUITRANES.

$$\frac{\text{Lec. (100)}}{\text{M}} = \% \text{ de Alquitranes.}$$

Lec. = ml. de alquitranes.

M = Muestra

% = Por ciento.

ml = Mililitros.

Grupos.	% de Alquitranes.
I	3.0
II	4.0
III	3.0
IV	5.2
V	4.5
VI	5.5
VII	6.0
VIII	6.2
IX	6.0
X	6.3
XI	6.2
XII	6.0

DESTILADOS.

e).— DENSIDADES.

Grupos.	Densidades.
I	1.0190
II	1.0186
III	1.0187
IV	1.0191
V	1.0145
VI	1.0182
VII	1.0161
VIII	1.0160
IX	1.0160
X	1.0163
XI	1.0162
XII	1.0161

DESTILADOS.

f).— Sulfato de Zinc.

Para obtener los resultados en peso se multiplica el Volumen del destilado por la densidad que fue determinada en cada caso mediante la balanza de Mohr.

$$\frac{\left(\begin{matrix} V \\ K_4 \\ Fe(CN)_6 \end{matrix} \right) \left(\begin{matrix} N \\ K_4 \\ (CN)_6 \end{matrix} \right) \left(\begin{matrix} E \\ ZnSO_4 \\ 1000 \end{matrix} \right) 100}{P M} = \% ZnSO_4$$

V == Volumen.

N == Normalidad del Ferrocianuro empleado.

PM == Peso de la Muestra.

% == Porcentaje.

Grupos.	% de Sulfato de Zinc.
I	0.1193
II	0.1303
III	0.2706
IV	0.1301
V	0.2706
VI	0.1193
VII	0.0
VIII	0.0
IX	0.0
X	0.0
XI	0.0
XII	0.0

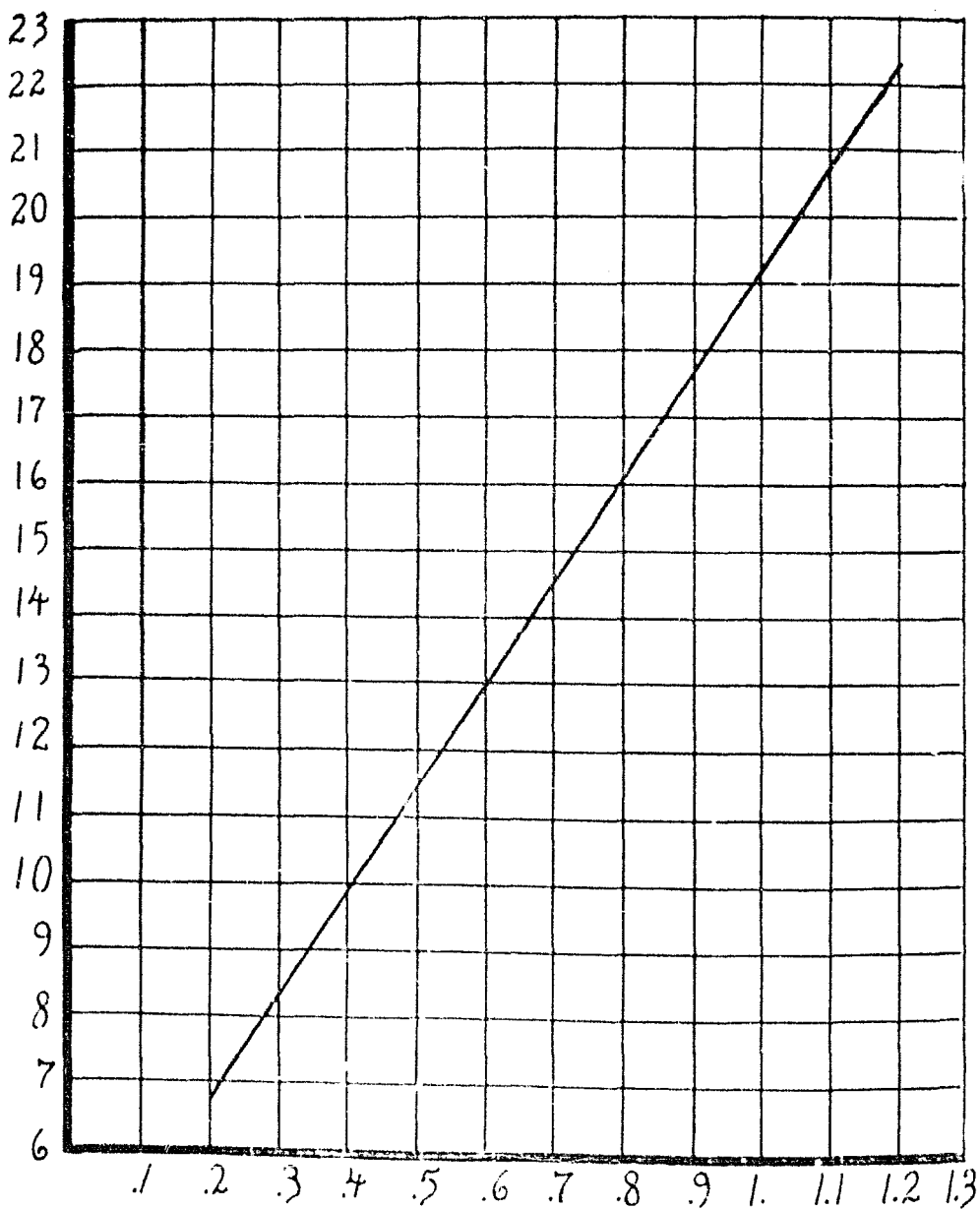
DESTILADOS.

g).— Alcohol Metílico.

Se comparan los resultados obtenidos con la gráfica siguiente construida por el procedimiento descrito en el capítulo anterior.-

Grupos	% de alcohol metílico.
I	0.475
II	0.573
III	0.520
IV	0.560
V	0.470
VI	0.535
VII	1.080
VIII	0.973
IX	1.070
X	1.077
XI	0.990
XII	0.982

ALCOHOL METILICO



DESTILADOS.

b).-- Acetona.

(N.gr.Abs) (PM) (400)

= % de Acetona.

(761.52) (D)

N.gr.Abs. -- Número de gramos absorbidos.

PM. -- Peso molecular de la acetona.

D. -- Densidad de la acetona.

% -- Porcentaje.

Grupos	% de Acetona.
I	3.14
II	2.98
III	2.98
IV	2.56
V	2.79
VI	2.90
VII	5.30
VIII	5.35
IX	5.31
X	5.35
XI	5.33
XII	5.30

DESTILADOS.

1).— Fenol.

$$\frac{C}{P} = \frac{\frac{C}{E}}{\frac{L}{E}}$$

C = Concentración del problema.

P

C = Concentración estandard.

E

L = Lectura del problema.

P

L = Lectura Estandar

E

Grupos	% de Fenoles.
I	2.95
II	3.40
III	3.38
IV	2.65
V	2.62
VI	2.57
VII	3.25
VIII	3.09
IX	2.99
X	2.95
XI	3.10
XII	3.33

CONCLUSIONES.

Haciendo el estudio comparativo de los porcentajes de los distintos productos encontrados durante la destilación del aserrín de Pino, trabajado con el mismo número de grupos formados para tener resultados medios y sistemas analíticos de investigación, en este caso, tratado con sales de Zinc una parte y otra en estado natural, tal y como resulta de las operaciones de asierre allá en los bosques, podemos asentar las siguientes conclusiones:

- 1a.— La presencia de las sales de Zinc, en el material objeto de este trabajo, produce una alteración completa en las condiciones regulares de destilación.
- 2a.— Las sales de Zinc, se quedan casi íntegramente en el carbón pasando una mínima parte al destilado.
- 3a.— El tratamiento del aserrín con sales de Zinc en comparación con lo obtenido del en estado natural, produce un pequeño aumento de la fracción destilada.
- 4a.— El destilado obtenido directamente es mucho más rico que el obtenido del aserrín tratado. La cantidad de ácido acético es aproximadamente el doble y lo mismo sucede con el alcohol metílico y la acetona. Las sales de Zinc parecen influir en la reducción de producción de estos productos.
- 5a.— El único producto de destilación que no aparece afectado, es el contenido fenólico, cuyas concentraciones son muy semejantes en ambos casos.
- 6a.— La conducción de la operación no parece tener gran influencia en la cantidad de destilado, emplee o no, el tratamiento con sales de Zinc. La duración de la destilación aparentemente sólo produce un aumento en el volumen destilado, pero sin variar notablemente las concentraciones como ocurre en la madera en trozos grandes.
- 7a.— La calidad del carbon se altera notablemente por el tratamiento, con

las sales de Zinc, su poder de adsorcion aumenta aproximadamente veinte veces.

9a.— Se observa una marcada disminucion en el carbono fijo y por consiguiente un aumento de la materia volatil.

Por todo lo expuesto anteriormente, consideramos que el tratamiento con sales de Zinc, del aserrin, puede producir un excelente carbon adsorbente a muy bajo costo, ya que actualmente en nuestro pais se queman o pierden sin utilizacion, enormes cantidades de este desperdicio.

El tratamiento con sales de Zinc puede resultar bastante economico si se toma en cuenta la posibilidad de recuperacion del sulfato de zinc que absorbe el aserrin, al lavar posteriormente el carbon activado.

La influencia de las sales de Zinc en los productos de la pirólisis, es muy marcada, pero la acidez de los destilados permitira todavia beneficiar el acido acético por cualquiera de los procedimientos en uso. Sin embargo, la concentracion de las restantes fracciones es tan baja que ya no permite su industrializacion.

Nos encontramos pues con un interesante problema que pudiera significar un mejoramiento economico en las condiciones de explotaciones de nuestros aserraderos y dar origen a una nueva industria extractiva utilizando los residuos de los Recursos Naturales Renovables.

BIBLIOGRAFIA

- 1.— *Wise Louis E.* Wood Chemistry.— Ed. Runhald (1946) New York, N. Y.
- 2.— *Llantoro, Juan A.* Tratado práctico sobre la Industria de la Destilación de la Leña y sus Derivados. Ed. Iselly. (1933). Buenos Aires.
- 3.— *Forest Product Laboratory.* Wood Handbook.— Products Laboratory. (1940) Madison, Wisconsin.
- 4.— *Chemical Abstract.* Publicación semimensual por The American Chemical Society y Editores Asociados. Easton. Pa. Los Tomos de 1918 a 1955.
- 5.— *A.S.T.M. Bulletin.* Editado por American Society for Testing Material.— Philadelphia. Pen. Los ejemplares de 1940 a 1955.
- 6.— *Griffin.* Technical Methods of Analysis.— Ed. Mac Graw Hill Book. Co. Inc. (1955). New York 18, N. York.
- 7.— *A. O. A. C.* Séptima Edición. Publicada por The Oficial Agricultural Chemists. Henry A. Leeper. Charman — Washington, D. C.
- 8.— *Villavecchia, V.* Química Analítica Aplicada. Editor, Gustavo Gil.— Barcelona, España.
- 9.— *Yoe, Johan H.* Photometric Chemical Analysis.— John Wiley & Sons Inc. New York. N. Y.
- 10.— *Snell, F. D.* Colorimetric Methods of Analysis.— D. Van Nostrand Co. Inc. (1943) New York.

- 11.— Klett, Summerson. Photoelectric Colorimeter Industrial Handbook.
- 12.— Kanning, E. W. Quantitative Analysis.— Prentice Hall, Inc. (1949). New York, N. Y.
- 13.— Deming, Horace G. Química General.— Ed. Uthea. México.
- 14.— Victoria Eduardo. Manual de Química Moderna.— Editorial "E. p. Cat" Cassals. (1944).
- 15.— Lamla, E. Compendio de Física.— Editorial Labor, México
- 16.— Velarde, Dondé Arturo. Tratado de Técnica Física.— Editorial Galatea. (1953) Barcelona.
- 17.— Partinton, J. R. Textbook of Inorganic Chemistry. Ed. Mac. Milla, Co. New York, N. Y.
- 18.— Gattermann, Laboratory Methods of Organic Chemistry. 24th Edition Mac Millan Co. New York., N.Y.
- 19.— The Merc. The Merck Index Sixth Edition.— Merck & Co. New York, N. Y.
- 20.— Furman, N. H. Scott's Standard Methods of Chemistry.— D. Van Nostrand Co. New York
- 21.— Waston, W. Curso de Física. Editorial Labor, S. A. (1948) Barcelona.
- 22.— Karsten, Kleiber. Tratado Popular de Física (1950). Gustavo Gil.— Barcelona.
- 23.— Ewing, Galen W. Instrumental Methods of Chemical Analysis.— (1954) Mac Grew Hill Book Co. New York, N. Y.
- 24.— F. H. Getman y F. Daniels. Tratado Moderno de Fisico - Química.— Editado por Hispano América, S. A.
- 25.— Karrer, Dr. Pablo. Tratado de Química Orgánica. (1951). Editora Nacional, S. A. México.—
- 26.— Hasler, John W. Active Carbon.— Editado por Chemical Publishing, Co.— New York.