

Tesis de Posgrado

Aplicaciones industriales del aserrín de quebracho agotado

Riqué, Tomás

1947

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Riqué, Tomás. (1947). Aplicaciones industriales del aserrín de quebracho agotado. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0494_Rique.pdf

Cita tipo Chicago:

Riqué, Tomás. "Aplicaciones industriales del aserrín de quebracho agotado". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1947.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0494_Rique.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

FCFNBA

APLICACIONES INDUSTRIALES

DEL ASERRÍN DE QUEBRACHO AGOTADO

POR

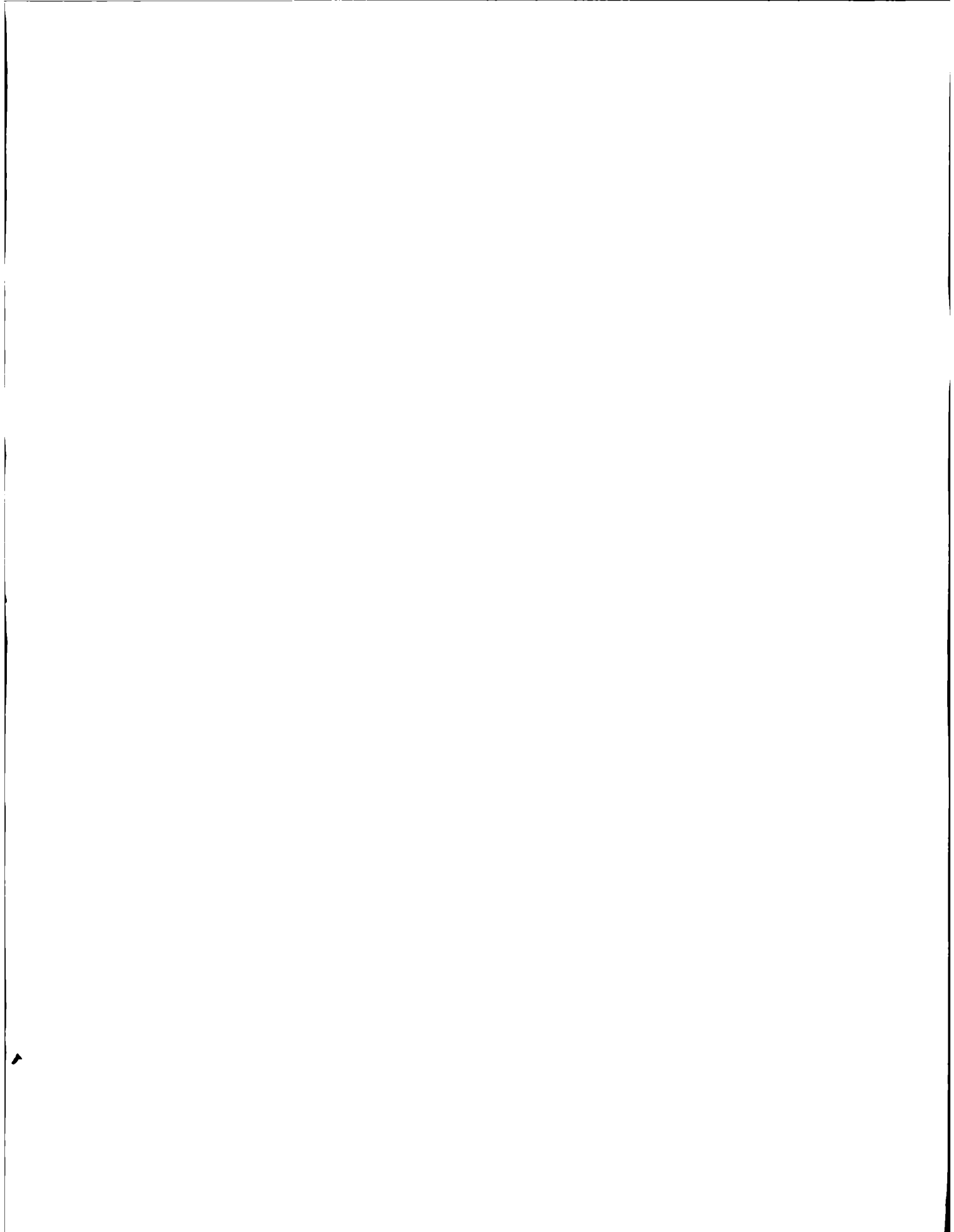
Comas Riqué

Tesis : 1947

Tesis para optar el título de
doctor en química

BUENOS AIRES

1947



Padrino de Tesis

DOCTOR CARLOS GINI LACORTE

Al Doctor Carlos Gini Lacorte mi agradecimiento por el interés con que acogió todas mis consultas orientandome y contribuyendo así a solucionar los problemas que en el transcurso de este trabajo se me presentaron.-

Mi reconocimiento a todos los que fueron mis maestros, especialmente al Doctor Ventura Morera quién espontaneamente me ha facilitado utilísimo material informativo.-

Al Doctor Alexis Mondelli mi sincero agradecimiento por sus múltiples atenciones que han contribuido a la ejecución de esta tesis.-

Agradezco:

al Sr. Director Forestal Ing. Agr. Lucas A. Tortorelli por permitirme realizar este trabajo en el laboratorio químico de la repartición a su cargo.-Al Sr. Director Del Instituto De Botánica Ing. Agr. Arturo E. Ragonese por cuyo intermedio he conseguido abundante material de trabajo.- Al Sr. Jefe de la División Xilología Ing. Agr. Osvaldo Giacobbi, a todos los miembros de la sección química y al resto del personal perteneciente a la Dirección Forestal del Ministerio de Agricultura por las muchas atenciones que me han dispensado.-

A M I S
P A D R E S

FORN-BA.

CAPITULO I

EL QUEBRACHO

"Del mismo modo que cada buque nacional prolonga el suelo nativo en el mar, así, cada árbol nuestro, dilata también hacia arriba el suelo de la Patria.-"

"Multipliquemos esos fragmentos de Patria que viven como nosotros....."

Martín M. Torino

Con el nombre de quebracho se señalan varias especies de árboles argentinos; entre ellos el quebracho blanco, el quebracho colorado chaqueño y el quebracho colorado santiagueño, sin embargo estos dos últimos no guardan con el primero ninguna relación ni parentesco de orden botánico ni químico. No es mi intención tratar los caracteres botánicos de los mismos, por no corresponder a la naturaleza de este trabajo, solamente diremos que el primero pertenece a la familia Apocinaceas, género *Aspidosperma*; y el segundo a la familia Anacardaceas, género *Schinopsis*, dentro del cuál se destacan las dos especies económicamente más importantes: *Schinopsis Balansae*-quebracho colorado chaqueño- y el *Schinopsis Lorentzii* -quebracho colorado santiagueño- además de demos agregar el llamado quebracho colorado cordobés ú horco-quebracho (*Schinopsis Lorentzii* variedad *Marginata*) y la nueva especie descripta por los Ingenieros Agrónomos Arturo E. Ragonese y Julio A. Castiglioni: *Schinopsis Heterophylla* o quebracho colorado mestizo.-

El Schinopsis Balansae es una especie típica de la formación del Chaco, se extiende por una amplia zona que abarca la parte este de los territorios nacionales del Chaco y Formosa, norte de Santa Fé, noroeste de Santiago del Estero y noroeste de Corrientes.- El quebracho santiaguense se desarrolla en la región más mediterránea y seca que comprende la mayor parte de las provincias de Santiago del Estero, Tucumán, oeste de los territorios del Chaco y Formosa y este de las provincias de Salta y Jujuy (1,2,3).-

Los quebrachos, especialmente el colorado chaqueño, si bien a menudo tienden a reunirse, nunca llegan a formar asociaciones puras (4), es así que vemos que el Schinopsis Balansae crece asociado con el guayacán (Caesalpinia melanocarpa) los quebrachos blancos (Aspidosperma quebracho blanco y Aspidosperma chakense), el garabato o garabato negro (Acacia praecox) el guayaibí (Patagonula americana) y muchos otros.-

El quebracho colorado santiaguense crece en comunidad con el palo santo (Bulnesia Sarmientoi), el itín o palo mataco (Prosopis Kuntzei), el vinal (Prosopis Ruscifolia), quebrachos blancos (Aspidosperma quebracho blanco y Aspidosperma Chakense. (2).-

La importancia del quebracho se destaca con el solo hecho de indicar las múltiples aplicaciones de su madera, la cual, debido al alto contenido de taninos es prácticamente in-

putrescible y resistente al ataque de microorganismos, propiedad que unida a su dureza y resistencia física hacen que sea prácticamente insustituible para diversos destinos, tales como para postes, tablones, durmientes; el Ing. Agr. Lucas A. Tortorelli tuvo oportunidad de examinar durmientes pertenecientes al F.C.B.A.P. que habían prestado servicios durante 50 años y se hallaban en buenas condiciones (1).- Tiene, debido a su elevado poder calorífico, gran demanda como combustible especialmente para hornos, calderas de calefacción, etc. y ha reemplazado al carbón de piedra en los hogares de las locomotoras durante el período crítico de la guerra.-

El mayor valor económico de los quebrachos colorados reside en la fabricación de su extracto, el curtiente vegetal que más se utiliza mundialmente (5).- El país cuenta con 18 compañías que se dedican a la fabricación de extractos de quebracho; la mayor fábrica en el mundo es la situada en Villa Guillermina, Provincia de Santa Fé, en la que se llegó a producir 150 toneladas diarias de tanino (7).- En el país se alcanzó a producir en el año 1945 232400 toneladas de extracto que requirieron 926575 toneladas de madera (6,7,8) cifras eloquentes de la importancia de esta industria que da trabajo a 20000 familias (9) que viven en la amplia zona donde crece el quebracho colorado.-

Es de lamentar que el corte de estos árboles se haga en forma desmedida e irracional comprometiendo la existencia

de éstas valiosas especies.- Es el momento de recordar las sabias palabras del filósofo Chateaubriand: "Dondequiera que ha desaparecido los árboles, ha sido castigado el hombre por su imprevisión.-"

Fabricación del extracto:

Los hacheros son los obreros que se encargan del corte de los árboles, mientras que el transporte de los troncos hasta la estación del ferrocarril o hasta la misma fábrica corresponde a la tarea de los boyeros, utilizan para tal fin vehículos típicos de esta industria llamados alzaprima y cachapó, suele utilizarse también el decauvillo, ferrocarril de trocha económica.-

En las fábricas se transforma el rollizo en aserrín mediante las aserrinadoras, luego se lo traslada a los difusores donde se realiza la extracción aplicando el principio de contracorriente, tratando el aserrín fresco con soluciones concentradas y luego con soluciones cada vez más diluidas, en último término con agua, la extracción se realiza en caliente.- Las soluciones obtenidas se envían a las tinajas depósitos, en donde, al enfriarse, se producen borras que se separan y no tienen aplicaciones prácticas; pasan luego a los concentradores de doble o triple efecto en los cuales la solución se concentra hasta un contenido de 20 a 22 % de agua; al enfriarse se solidifica constituyendo el llamado extracto natural.

Cuando se fabrica extracto soluble en agua fría, se concentra la solución sólo hasta un contenido de 45 % de agua

PRODUCCION, CONSUMO LOCAL Y EXPORTACION DEL EXTRACTO
DE QUEBRACHO EN LA ARGENTINA (en toneladas)(10)

año	consumo local	exportado	producción total
1936	11244	190803	202047
1937	11162	229266	240428
1938	12982	186926	199908
1939	13402	232855	246457
1940	12436	139434	151870
1941	11901	157141	172042
1942	19427	155127	174554
1943	26936	176201	203137
1944	29355	159421	188776

PARTICIPACION DEL EXTRACTO DE QUEBRACHO, COMPARATIVAMENTE CON
OTROS EXTRACTOS TANICOS, EN EL CONSUMO MUNDIAL.-Año 1929 (10)

Extractos de:	%
quebracho	34,1
castaño	17,8
mimosa	8,5
corteza de roble	6,9
valonea	4,6
mirobalana	4,5
pino	4,2
hemlock	3,2
gambir	2,2
madera de roble	1,9
catecú	1,6
mangrove	1,5
zuraque	0,6
otros no mencionados	7,6

se trata con bisulfito de sodio, finalmente se termina la concentración hasta un contenido de 20 a 22 % de agua, el producto concentrado y enfriado constituye el extracto soluble o aserrinado que tiene mayor aplicación que el extracto natural por su mayor velocidad de curtido (10,11)

El aserrín agotado:

Residuo de la fabricación del extracto de quebracho, es utilizado como combustible; para tal fin se envía a los hogares de las calderas, al quemarse produce cenizas que luego son aprovechadas para rellenar pantanos, calles, etc.-(10)

Antonio Anello estudió la destilación pirogenada y la fabricación de briquetas con aserrín de quebracho agotado. Por nuestra parte hemos tratado de realizar un estudio utilizando al mismo en aplicaciones más modernas dadas a la madera y materiales lignocelulósicos como son la de plásticos, estudio de la lignina, hidrólisis y sacarificación, elaboración de carbón activado.- En el capítulo VI "Parte Experimental" se detallan los métodos aplicados y los resultados obtenidos.-

BIBLIOGRAFÍA

- 1-Tortorelli, Lucas A. Maderas Argentinas.-Bs. Aires (1940)
- 2-Ragonese, Arturo, y Castiglioni, Julio,A., Nueva Especie del Género Schinopsis y área geográfica de las especies argentinas.-
- 3-Cabrera, Angel L.; Revisión de Las Anacardiáceas Austroamericanas.-Bs. Aires (1938)
- 4-Frenguelli, Joaquín; Rasgos Principales de Fitogeografía argentina.- Universidad Nacional de La Plata.- Instituto Musco.- (1941)
- 5-Vallejo, Francisco J.,; Industria y Química 8,24(1946)
- 6-Cámara Argentino Paraguaya de Prod. de Extrac.de Quebrache.-
- 7-Ragonese Arturo, y Covas, Guillermo.-La distribución geográfica de los quebrachales en la Prov. de Santa F6.- Santa F6 (1941)
- 8-Corporación para la Promoción del Intercambio: La estructura económica y el desarrollo industrial de la República Argentina.- Bs. Aires (1944)
- 9-La Forestal Argentina.- Información personal.-
- 10-Esquema facilitado por la firma Noetinger-Lepetit S.A.
- 11-Mesey, Ernesto.; El Quebracho colorado y su extracto tánico Buenos Aires (1947)
- 12-Anello, Antonio,.; Sobre la utilización del aserrín de quebracho.- Bs. Aires (1911). Tesis.-

CAPITULO II

L A L I G N I N A

Antiguamente se consideraba la madera como una sustancia química definida siendo el químico francés Anselme Payen quien demostró lo contrario; tratando a la misma con distintos reactivos químicos (ácido nítrico, alcalis, alcohol, eter) consiguió separar la celulosa de lo que llamó "verdadero material de la madera" o "material incrustante"; Payen supuso que la celulosa estaba rodeada o impregnada con este material; Köning, Wislicenus, Freudenberg, Mulder, von Baumhauer Schulze, fueron partidarios de la hipótesis de Payen. (1,2,3,4, 5,6,7).-

Fremy (8) considera a la madera constituida por tres sustancias importantes: "sustancia leñosa" "sustancia incrustante" y "sustancia celulósica".-La "sustancia leñosa" no es disuelta con una solución de ácido sulfúrico al 72% y estaria combinada químicamente con la celulosa.- Por otra parte Erdmann sugirió que la sustancia asociada con la celulosa era precursora del catecol y la llama "lignosa" (9).-La unión química entre la lignosa y los carbohidratos de la madera producen un complejo que ellos llaman "lignocelulosa".-

El término lignina fué creado por el botánico y fisiólogo vegetal De Candolle para designar a la sustancia que acompaña a la celulosa en las paredes celulares de las plantas vasculares (10).-Wacek (11) la define diciendo: "es la par

te de la madera no sacarificable por hidrólisis, su estructura es de moléculas elevadas pero de constitución muy complicada por la variedad de restos y la forma de encadenamiento".-Para Wacek todavía no es posible decir si la celulosa y la lignina están ligadas por medios químicos o solamente mecánicos, mientras otros investigadores sostienen que existe una combinación química entre ambas sustancias, Erdmann, Lange (9,12) piensan en una unión tipo ester entre un grupo ácido de la lignina y un hidróxido de un carbohidrato; otros creen en una unión tipo eter (13,14,15).- Phillips (16) llegó a la conclusión que la lignina está unida a los carbohidratos en parte como acetal mientras que el resto está unido, posiblemente, en una combinación semejante al eter.-

Función de la lignina en la planta;

No se tiene aún un concepto claro de la peculiar función de la lignina y su utilidad en la planta a pesar del criterio muy generalizado que la misma da fuerza y rigidez a las paredes celulares, es un hecho demostrado que el alto contenido de ella tiende a hacer los tejidos de la planta más quebradizos(17,18,19).-

Obtención industrial y en el laboratorio de la lignina:

Existen dos fuentes industriales importantes de lignina donde se obtiene como residuo o subproducto, son ellas:

a) En los líquidos de deshecho de las fábricas de celulosa y pulpa de madera (20,21).-

b) En la fabricación del alcohol etílico por fermentación de los azúcares resultantes de la hidrólisis ácida de la madera, como en el proceso Scholler-Tornesch u otro similar la lignina que se obtiene como residuo insoluble es utilizada como combustible (22,23,24,25).-

Los métodos de aislación utilizados en laboratorios por diversos investigadores son muchos y de muy distintas técnicas pero caben todos ellos dentro de tres grandes grupos:

I) Métodos que se basan en la separación de la celulosa y otros componentes por hidrólisis ácida dejando la lignina como residuo insoluble.-

II) Métodos que eliminan la lignina de la celulosa en medio alcalino, quedando esta última insoluble.-

III) Métodos que no se pueden incluir en los grupos anteriores.-

Grupo I

Suelen utilizarse diferentes ácidos en diferentes concentraciones y distintas técnicas; Klason, Saherran, Harris, Paloheimo (26,27,28) hidrolizan utilizando ácido sulfúrico.-El primero utiliza una solución de ácido sulfúrico al 66%, la lignina resultante es conocida por "lignina de Klason", los restantes emplearon una solución más concentrada; 70%.-

La "lignina Willstätter" resulta de tratar con ácido clorhídrico fumante, de concentración 39-41% (29,30).-Urban utiliza una mezcla de ácido clorhídrico al 35,4% ($d=1,18$) y a-

cido fosfórico (de $d=1,7$), evitando así emplear ácido clorhídrico fumante (31).-

Otros investigadores han procedido a la separación de la lignina empleando ácido fluorhídrico pero su uso no se ha generalizado (32,33)

Grupo II

La literatura química es amplia, pues son muchos los autores que se han dedicado al estudio de la lignina y que han empleado métodos de extracción en medio alcalino.- Beckmann, Liesche, Lechmann (34) utilizan soluciones acuosa o hidroalcohólica de hidróxido de sodio a la temperatura de ebullición, la primera al 1,5% mientras que la segunda se prepara disolviendo 20 gramos de hidróxido de sodio en 400 cm³ de agua y añadiendo 600 cm³ de alcohol de 96%; de los extractos se precipita luego la lignina mediante neutralización de los mismos por medio de ácido clorhídrico, se filtra y lava con agua.-

Lusby y Mass (35) tratan la madera por medio de soluciones de hidróxidos de potasio, sodio y litio, en distintas concentraciones y temperaturas.-Phillips (36) hace una extracción fraccionada de la lignina del mazorco de maíz, separa una porción que denomina A con una solución alcohólica al 2% de hidróxido de sodio a la temperatura ambiente, y las porciones que llama B, C y D. son extraídas mediante una solución acuosa al 2% y a las temperaturas de 100°, 135° y 180°C respec-

tivamente; aisló también "dos" ligninas de la cáscara de avena siguiendo un procedimiento análogo al descrito (37).-

Como puede apreciarse todas las técnicas citadas usan hidróxido de sodio a una temperatura relativamente baja, son métodos que han sido aplicados para la obtención de lignina partiendo de sustancias o residuos agrícolas que ceden la lignina con relativa facilidad; cuando se trata de utilizar madera como fuente de obtención hay que usar un tratamiento más enérgico, aumentando la temperatura y presión Dorce, Barton, Wright, Mehta, (38,39) emplearon soluciones más concentradas.-

Grupo III

Además de los métodos citados existen otros que no corresponde incluirlos dentro de los grupos anteriores así tenemos el método de Freudenberg que trata la muestra con solución de cobre amoniacal para disolver la celulosa; la lignina así aislada es conocida por "lignina cuproxam", este procedimiento da rendimientos bajos por disolución de una parte de la lignina (40).-

Viraoro utiliza ester acetilacético con el que consigue separar gran parte de la lignina pero el método no es cuantitativo (41,42,43,44).-

Método adoptado para la valoración de la lignina:

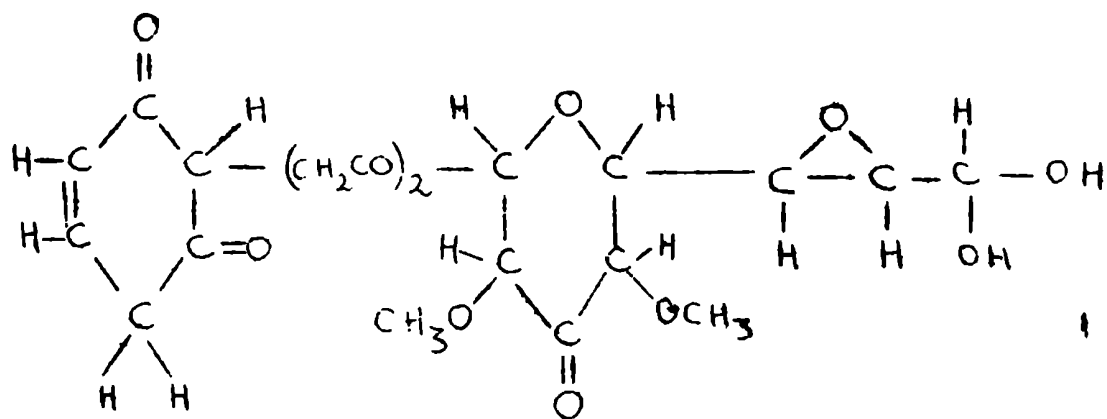
Casi la totalidad de las técnicas anteriormente citadas han sido utilizadas con fines de investigación científica y por el deseo de cada autor nombrado de contribuir al me-

por conocimiento de esta sustancia.- Richter, Seborg y Mitchell (45) emplean un método con ácido sulfúrico al 72% para la realización del análisis el cuál tiene valor comparativo pues se procede en forma "standar", el método ha sido adaptado en el Forest Products Laboratory de Madison, Wisconsin, EEUU., y recomendado por el Doctor Mendelli (24) en su tesis final.- Los datos obtenidos por nosotros con este método se indican en el capítulo "Parte Experimental".-

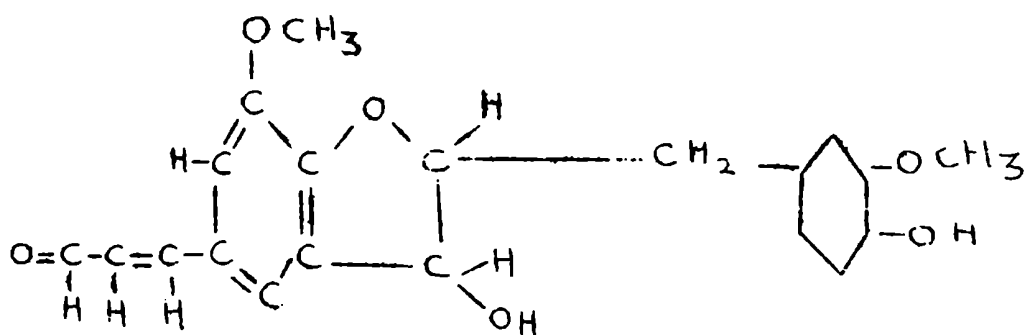
Algunas consideraciones sobre la estructura química de la lignina:

Muchos investigadores obtuvieron lignina de distintas fuentes aplicando métodos diversos; la dificultad de aislarla químicamente pura y sin cambios en su estructura; la cuestión no resuelta aún si se trata de una sustancia homogénea o una mezcla de sustancias químicamente muy parecidas, todo esto complica al ya por sí solo difícil problema como es el estudio de la constitución química de la lignina.-

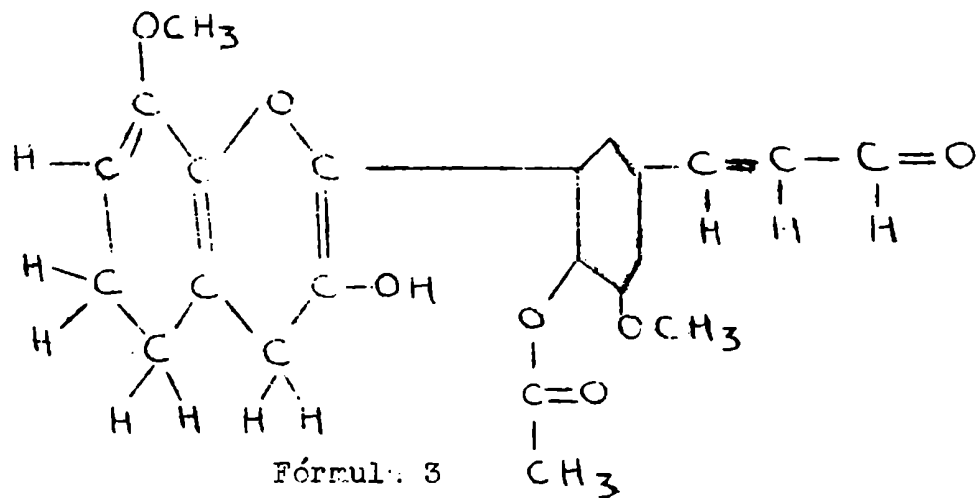
Cross y Bevan (46) fueron los primeros en proponer una fórmula para la lignina (fórmula 1).-Estudios más importantes fueron realizados por Klason, este autor distingue dos ligninas que denomina alfa y beta las cuales forman con el ácido sulfúrico los ácidos alfa y beta ligninsulfónicos(47).-Klason propone las fórmulas 2 y 3 para la alfa lignina.-Considera a la lignina como un polímero del alcohol coniferílico(fór.4), "esta teoría se basaba en la presencia universal del alcohol



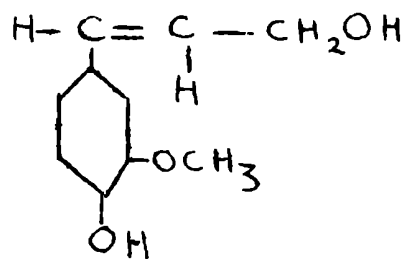
Fórmula 1



Fórmula 2



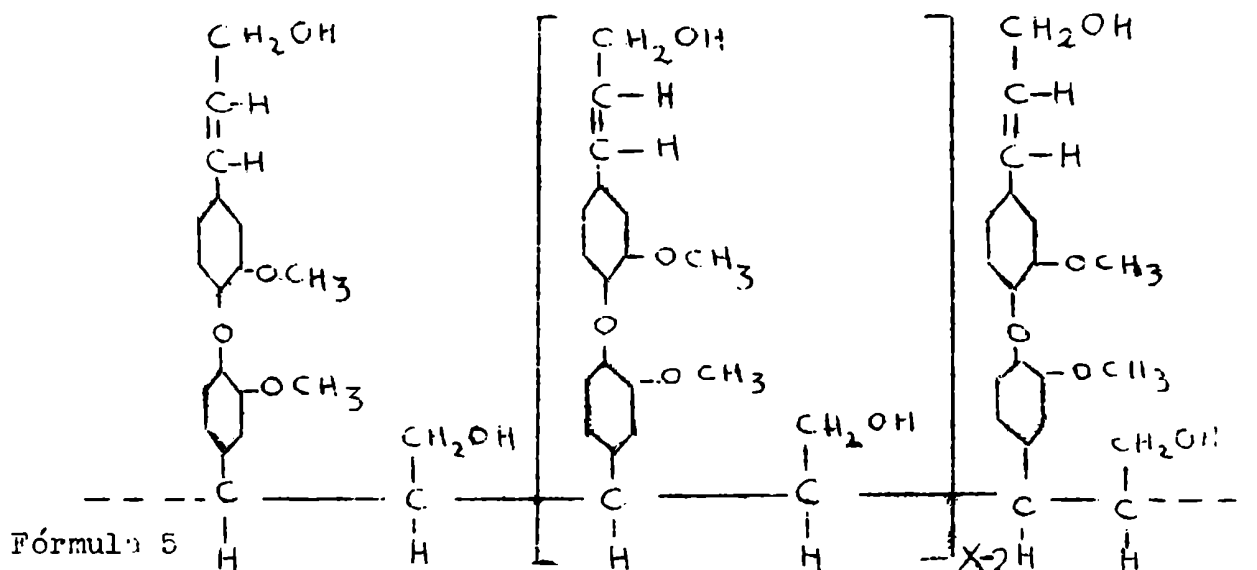
Fórmula 3



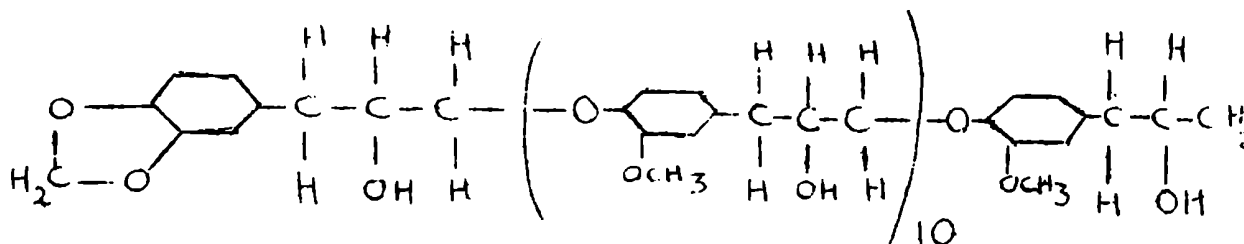
Fórmula 4

coniferílico en todos los tejidos jóvenes de plantas, de datos rivados de análisis de ácidos ligninsulfónicos de spruce y de la presencia de productos tales como el catecol y ácido protocatético entre los productos de la fusión alcalina de la lignina" (48).-

Kürschner (49) ha sugerido la siguiente fórmula (f5) para la lignina:



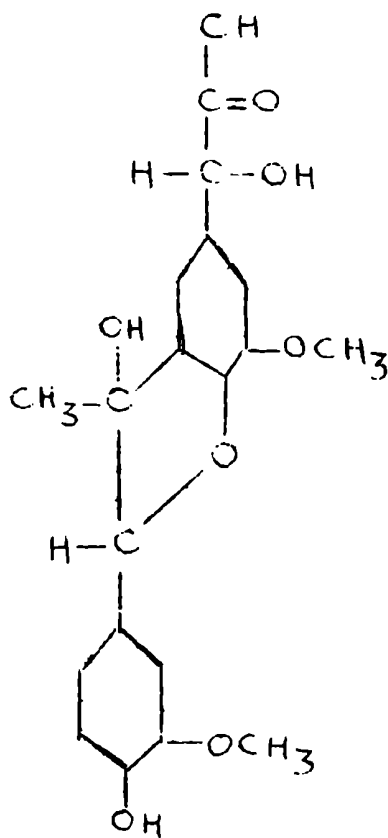
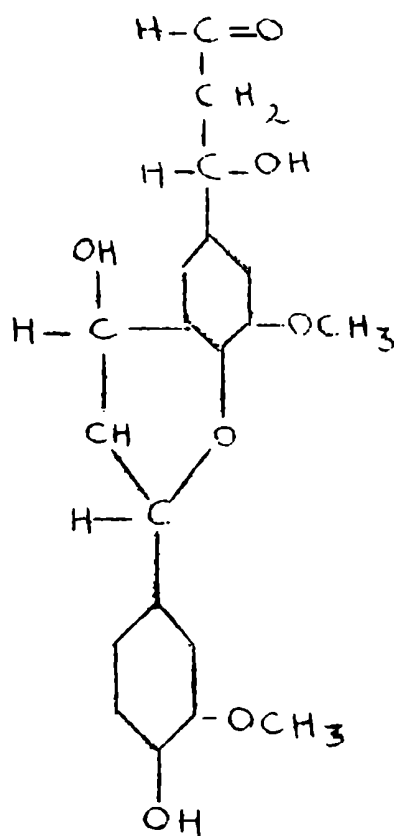
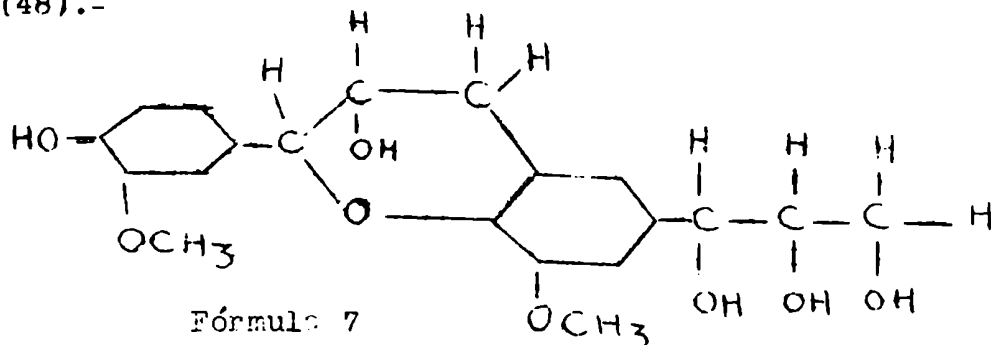
Freudenberg considera a la lignina como un producto resultante de la condensación lineal de restos del fenil propano a través de puentes oxigenados (17,48,50) como puede notarse en el esquema siguiente: (fór.6)



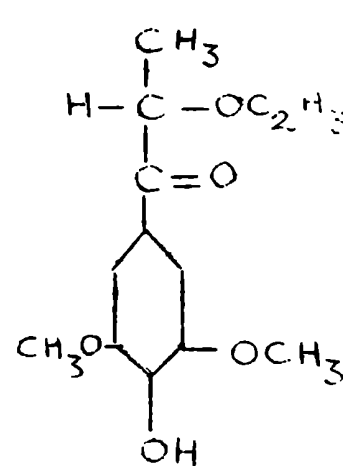
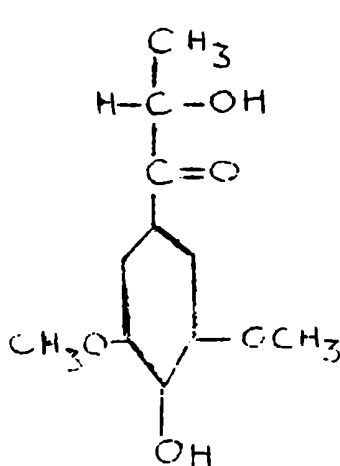
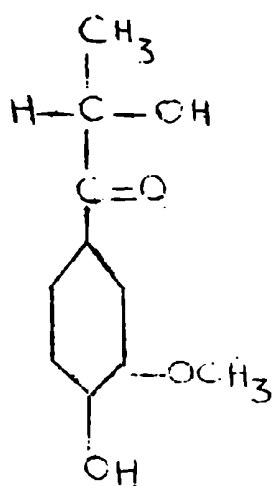
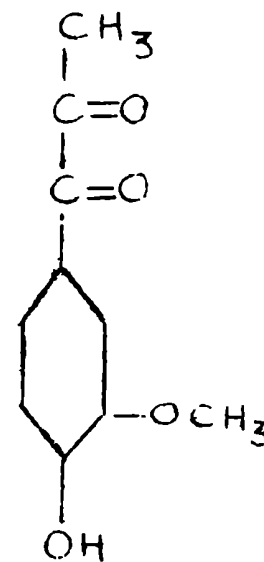
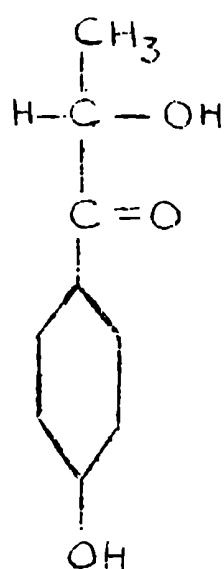
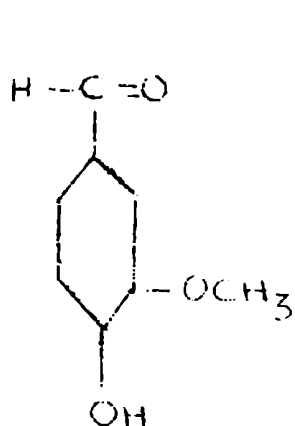
Fórmula 6

"Las dificultades que encontraba Freudenberg para formular las transformaciones de la lignina así como los estudios simultáneos sobre la polimerización del alcohol coniferílico y de productos a él vinculados, lo movió a desarrollar la estructura cíclica de la lignina, de ciclopiránico o biránico existiendo mayor probabilidad a favor de este último anillo.-

(48).-



Hibbert, Cramer, Hunter, Pyle, McCarthy, Hawkins, Fright, McInnes, West, Brawn, Heddle, Garner, (51,52,53,54) estudiando los procesos de alcoholisis en maderas han separado distintas porciones de peso molecular bajo, pero manteniendo todas ellas la estructura C_6-C_3 y C_6-C_2 ; "todos estos productos son derivados del fenil-propano y por primera vez aparece confirmada la presunción original de Klason y Freudenberg, de que la lignina está formada por unidades estructuralmente vinculadas al fenil propano" (48)



BIBLIOGRAFIA

- 1- Payen, A., Compt. rend. 7, 1052 (1839), ver Wise (cita 17)
- 2- König, J. y Rump, E., Z. Nahr. Genussm. 28, 177 (1914)
- 3- Wislicenus, H., Cellulosechem., 6, 45 (1925)
- 4- Freudenberg, K. J. Chem. Education, 9, 1171 (1932)
- 5- Mulder, G. J., Ann. 60, 334 (1846), ver Wise.
- 6- von Baumhauer, E. H., J. prakt. Chem., 32, 210 (1844)
- 7- Schulze, F., Chem. Zentr., 28, 321 (1857)
- 8- Fremy, F., Comp. rend. 94, 108 (1862)
- 9- Erdmann, J., Ann. 136, 1 (1866)
- 10- De Candolle, A. P., ver Wise.
- 11- Wacek, A. V., Z. F. Papier, 56, 27 (1938)
- 12- Lange, C., Z. physiol. Chem. 14, 15 (1889)
- 13- Hoppe-Seyler, F., Z. physiol. Chem., 13, 84 (1888)
- 14- Grafe, V. Monatsh., 25, 987 (1904)
- 15- Strong, H. W., J. Soc. Chem. Ind. 47, 1967 (1928)
- 16- Phillips, M., J. Am. Chem. Soc. 50, 1985 (1928)
- 17- Wise, L. E. Wood Chemistry, New York 1944.
- 18- Dadswell, H. E. y Hawley, L. F., Ind. Eng. Chem. 21, 973 (1929)
- 19- Phillips, M. Davidson, J. y Weihe, H. D. J. Agr. Research
59, 619, (1939)
- 20- Gini Lacorte, C. Química Industrial, Industrias Orgánicas.
pág. 243, Buenos Aires (1945).
- 21- Mondelli, A., Contribución a la industrialización de la lignina- Tesis- Buenos Aires (1943)
- 22- Heuser, E., The Chemistry of Cellulose. New York (1944)

- 23- Dunning, J.W. y Lathrop, E.C. *Ind. Eng. Chem.* 37, 24 (1945)
- 24- Sherrard, E.C. y Kressman, F.W. *Ind. Eng. Chem.* 37, 6 (1945)
- 25- Hasche, R.L., *Ind. Eng. Chem.* 37, 52 (1945)
- 26- Klason, P., *Cellulosechem.*, 4, 81 (1923)
- 27- Sherrard, E.C. y Harris, E.E. *Ind. Eng. Chem.* 24, 103 (1932)
- 28- Paloheimo, L., *Cellulosechem.*, 9, 35 (1928)
- 29- Phillips, H., *J. Assoc. Official Agr. Chem.* 15, 118 (1932)
- 30- Willstätter, R. y Zechmeister, L., *Ber.* 46, 2401 (1913)
- 31- Urban, H., *Cellulosechem.*, 7, 73 (1926)
- 32- Schlubach, H.H., Elsner, H. y Prochownik, V., *Z. angew. Chem.* 45, 245 (1932)
- 33- Fredenhagen, K. y Cadenbach, G., *Z. angew. Chem.* 46, 113 (1933)
- 34- Beckmann, E., Liesche, O. y Lehmann, F., *Z. angew. Chem.* 34, 265 (1921)
- 35- Lusby, G.R. y Maass, O., *Can. J. Research*, 15B, 536 (1937)
- 36- Phillips, M., *J. Am. Chem. Soc.* 50, 1986 (1928)
- 37- Phillips, M., *J. Am. Chem. Soc.* 52, 793 (1930)
- 38- Dorée, C. y Barton Wright, E.C., *Biochem. J.* 21, 290 (1927)
- 39- Mehta, M.M., *Biochem. J.*, 19, 958 (1925)
- 40- Freudenberg, K. *Ber.*, 61, 1762 (1928) y 62, 1814 (1929)
- 41- Virasoro, E. *Anales de la Soc. Cien. Arg.* 33, 151 (1942)
- 42- Virasoro, E., Extracción de la lignina del quebracho blanco con ester acetiácético y el fenol.-*Anales del Instituto de Investigaciones Científicas y Tecnológicas.*-Santa Fé, XII y XIII (1942 y 1943)
- 43- Virasoro, E., Propiedades de la lignina extraída con el ester acetiácético.-*Idem, idem* (1940 y 1941)
- 44- Virasoro, E., Espectro de absorción de ligninas en el ultravioleta.-*Idem, idem* (1940 y 1941).

- 45- Riectter, G.J., Seborg, R.M., y Mitchell, R.L., Ind.Eng.Chem. An.Ed., 4,202(1932)
- 46- Cross, C.F., y Bevan, E.J., Cellulose, p.136 (1895)
- 47- Klason, P., BeitrHge.p.40 (1922)
- 48- Labriola, R., El problema ostructural de la lignina.- Chemia, XIII, 165 (1944)
- 49- Kürschnerr, K. y Schramek, W., Tech.Chem.Papier-u.Zellstoff Fabr., 29,35,(1932)
- 50- Freudenberg K., Tannin, Cellulose, lignin.-(1933)
- 51- Brickmann, L., Pyle, J.J., Hawkins, W.L., y Hibbert, H., J. Am.Chem.Soc. 62,986 (1940)
- 52- Hunter, M.J., Cramer, A.B. y Hibbert, H. J.Am.ChemSoc 61,516 (1939).-
- 53- Cramer, A.B., Hunter, M.J. y Hibbert, H. J.Am.Chem. Soc. 61,509 (1939).
- 54- Hawkins, W.L., Wright, G.F., y Hibbert, H. J.Am. Chem.Soc. 59,2447 (1937)

CAPITULO III
HIDROLISIS Y SACARIFICACION
DE LAS MADERAS

Este tema ya había llamado la atención de los químicos a fines del siglo XVIII, Fourcroy y Vauquelin hacen posiblemente la primera publicación sobre hidrólisis de la celulosa en 1797 (1), 22 años después Braconnot (2) se refiere al tema y son varios los investigadores que se ocupan del mismo antes de 1898 año que Simonsen (3,4) efectúa un interesante trabajo sobre hidrólisis de madera con el objeto de obtener industrialmente alcohol etílico, ya que lo interesante del problema es dar una posibilidad económica a la utilización de los productos resultantes.- Para ello trata 40 gramos de celulosa con 1080 cm³ de ácido sulfúrico al 0,5 % y a nueve atmosferas de presión, el azúcar no es separado, se neutraliza y se provoca la fermentación.- El rendimiento es de 94,625 litros (25 galones) de alcohol absoluto por tonelada de aserrín seco.- Claessen, Ost, Wilkening estudiaron también el proceso (5,6,7,8) estos dos últimos tratan la celulosa con ácido sulfúrico de 60 a 72 % dejando por unas pocas horas a la temperatura ambiente, luego de diluir hasta 2 a 3% calientan a ebullición por 5 a 8 horas ó 2 horas en autoclave (7,8),- Pueden utilizarse todos los ácidos, así los procesos utilizados actualmente se deben a Bergius-Rheinau que emplean ácidos clorhídrico, Giordani-Leone con ácido sulfúrico 60 Bé y el llamado de Scholle-

Tornesch con sulfúrico diluido.-

Ultimamente se ha detallado un nuevo proceso empleado de ácido fórmico anhidro que contenga un poco de sulfúrico(8) Hay formación transitoria de formatos de celulosa que por hidrólisis se transforman facilmente en azúcares con un rendimiento elevado.- La concentración del ácido fórmico es elevada: 5:1 con relación al aserrín y su recuperación perfecta es de capital importancia para la economía del proceso: es necesario recuperar 1200 Kg. de ácido por hectólitro de alcohol fabricado.- Una vez provocada la hidrólisis, para llevar a cabo la etapa de fermentación, se exige que la concentración del ácido fórmico sea menor a 1 gramo por litro, eliminando el exceso de ácido para la recuperación.- Este método no ha pasado de la fase experimental pero según algunos está llamado a tener un porvenir industrial.(9).-

En los diversos procesos de sacarificación de la madera la celulosa y hemicelulosa son las únicas que se transforman en azúcares por acción de los ácidos, la lignina queda como residuo insoluble.- Practicamente se recoge una mezcla de diferentes azúcares a la cuál se le ha dado el nombre de "azúcar de madera" y comprende la galactosa, manosa, glucosa, susceptibles de dar alcohol por fermentación y arabinosa, xilosa, y ramosa que son azúcares infermentescibles.- Las soluciones obtenidas tienen además furfural, ácido fórmico, metanol.- La cantidad de azúcar obtenido es función de la concentración, del

volúmen y de la temperatura de reacción.- El mejor rendimiento se obtiene por ataques sucesivos (10).-

Procesos Industriales:

En los EUU se realizaron algunas tentativas industriales ya en 1909, año que fué montada la primera usina en Georgetown; en 1911 se hizo cargo de la misma la Du Pont Co.. Con el aporte de la Standard Alcohol Corporation se establece una fábrica en Fullerton, después de ciertas dificultades pudieron fabricar 11.200 litros por día con buen rendimiento (11).-

La primera planta comercial que emplea el proceso Scholler fué construída en Tornesch, Alemania, en 1931.- En 1941 se calculan que funcionaban allí alrededor de 20 fábricas.- Una planta fué construída en Manchuria en 1936 y posiblemente otra en Corea.- En Italia se comienza la fabricación en 1938 (12).-

De la obra "Química Industrial, Industrias Orgánicas" del Doctor Carlos Gini Lacorte extraemos la descripción de los procesos de Bergius-Rheinau, Giordani-Boone y Scholler-Tornesch.- (13).-

Proceso Bergius-Rheinau

"Con ácido clorhídrico concentrado (al 40%) a baja temperatura, . 20°C.- Este proceso está basado en que una solución de HCl al 40% hidroliza la celulosa a glucosa a la temperatura ambiente y a esa temperatura se disuelve la mayor parte de la madera, excepto la lignina.-"

"La madera se desmenuza en una máquina y el aserrín se seca en un secador rotatorio con los gases residuales de la caldera de vapor hasta que el contenido de agua sea alrededor de 0,5%.- La madera seca se transporta a la batería de difusores.- Son estas difusores de hierro, recubiertos de mampostería; al llenarlos se mezcla con HCl de alta concentración (40%) y éste al actuar convierte la celulosa en azúcares solubles en agua y otros productos finales.- Se emplea en la extracción el principio de contracorriente.- Durante el proceso de extracción, alrededor de $\frac{2}{3}$ en peso de la madera se disuelve, mientras que el otro $\frac{1}{3}$ queda como lignina.-"

"La solución ácida resultante contiene aproximadamente 30% de azúcar.- El ácido clorhídrico se recupera de las disoluciones ricas en azúcares por evaporación al vacío; el jarabe resultante tiene 60% de azúcar y 9% de HCl aproximadamente.- El ácido es regenerado, reconcentrado y usado de nuevo.- El resto del HCl se separa por ulterior concentración usando un proceso con aire caliente, desecación por pulverización en cámaras, donde el agua y el HCl se pierden por evaporación.-"

"El producto sólido resultante, se recoge en un ciclón y tiene aproximadamente un 90% de azúcar, 8% de agua y 1 a 2% de HCl.- Los azúcares de la hidrólisis tienen poco azúcar fermentescible y para destinarlo a la fermentación o para obtener azúcar puro, el azúcar bruto debe primero invertirse

diluyendo el producto sólido obtenido en el ciclón con 3 partes en volumen de agua y calentando la solución resultante a 120°C durante media hora, así los polímeros se transforman en azúcares fermentescibles que contienen 62% de glucosa, manosa 25%, galactosa 4%, fructosa 1% y xilosa 8%.- La galactosa y la xilosa no fermentan por levaduras.- Evaporando se obtiene una primera cristalización y después de otra disolución por re-cristalización se obtienen cristales puros .-"

"La disolución bruta puede fermentar directamente a alcohol".-

"Partiendo de 100 Kg de madera totalmente seca, se obtiene 70 Kg de azúcar polímero seco y 30 Kg aproximadamente de lignina seca, que se prensa para hacer briquetas y se usa como combustible.- Aproximadamente 80% de azúcar crudo obtenido en la hidrólisis se fermenta a alcohol.- Una tonelada larga de madera seca da 325 a 340 litros de alcohol a 95%.-"

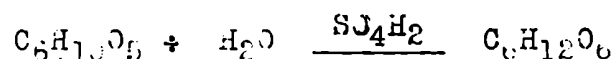
Proceso Giordani-Loone

"También emplea este proceso ácido concentrado, usando SO_4H_2 de 60° Bó.- Este proceso está caracterizado por una alta eficacia.-"

Proceso Scholler-Tarnesch

Con ácido sulfúrico diluido y alta temperatura, 170°C.- En contraste con el proceso Bergius, el Scholler emplea ácido diluido, a temperatura elevada y vapor a presión, no requiere secar la madera, ni recuperar el ácido.- Además da directamente azúcar fermentescible.-"

"Cuando se hidroliza la celulosa de acuerdo con la reacción empírica:



y la glucosa resultante se deja en contacto con el ácido a altas temperaturas y presiones es parcialmente descompuesta.- Las plantas viejas usaban digestores en carga con vapor a considerable presión, así que la glucosa primero formada, se dejaba en contacto con la solución ácida por algun tiempo.-"

"Scholler ha mejorado la producción por substitución del cocido en carga por la percolación a presión, de modo que el azúcar es rápidamente separada y enfriada antes de que pueda descomponerse.-"

"Los percoladores son tres, de forma cilíndrica de 14 metros de alto y 2,4 metros de diámetro y 40 m³ de capacidad material, recubiertos de ladrillos a prueba de ácido.- Se cargan por la parte superior con madera desmenuzada.- El ácido que sirve para la percolación, ácido sulfúrico al 0,2 a 0,4%, se obtiene en un aparato de mezcla donde se agrega ácido sulfúrico de 40%, al agua caliente obtenida del intercambiador a 150°C y luego calentada a 160°-190°C por medio de vapor.- Esta mezcla se inyecta por cañerías de distribución en la parte superior y fluye a través de los percoladores a una presión de 8 a 10 atm.-"

"Después que la mezcla hidrolizante ha pasado, ya se va en serie o en paralelo a través de los percoladores y ha ab-

sorbido el azúcar formado entra al filtro en forma de mosto zucurado y pasa luego al neutralizador.- Este neutralizador esta relleno con fosfato granulado ordinario y cal cruda, esta neutraliza al mosto azucarado durante su pasaje.- El mosto neutralizado entra ahora al calentador en contracorriente calentando el agua fresca que se emplea para mezclar con ácido sulfúrico.- Se pasa este mosto frío al recipiente de mosto.- La disolución de azúcar obtenida al 4% se hace fermentar.- Se descarga la lignina de los percoladores desde abajo.- Se obtiene ésta no descompuesta y se usa como combustible para las calderas.- La combustión de la lignina proporciona la mayor parte de la energía requerida.-"

"No se ha tratado de preparar glucosa por este método-proceso, porque la solución es muy diluida.- Todo el azúcar se fermenta y transforma en alcohol.-"

Como se ve en este proceso, lo importante es el rápido pasaje del agua acidulada bajo presión a través de la madera.- Se controla la elaboración regulando la temperatura, la concentración del ácido, el tiempo de reacción y la relación de flujo.-"

"A partir de 100 Kg de madera de coníferas seca resultan 40 Kg de azúcar fermentescible (teóricamente 66) y 24 litros de alcohol al 100%, 20 Kg de CO₂ y 60 Kg de lignina al 50% de humedad.-"

BIBLIOGRAFIA

- 1- Forcroy, A., y Vauquelin: Ann. Chim.Phys. 1,23 (1797).Ver
E.C.Worden Technology of Cellulose Esters.-Pág196
- 2- Braconnot, ver Worden; Tecenology of Cellulose.-
- 3- Simonsen, E., Zts.ang,Chem. 12, 195 (1898)
- 4- Simonsen, E., Zts.ang.Chem. 16, 572 (1903)
- 5- Claessen, A., C.A. 1, 116 (1907)
- 6- Claessen, A., C.A. 1,2429 (1907)
- 7- Ost, H., C.A. 8, 120 (1914)
- 8- Ost, H., y Wilkening, L., Chem.Ztg, 34, 461(1910)
- 9- Guinot, H. Chim. et Ind. 46, 283(1941)
- 10- Faucounau, L., Chim. et Ind. 45, 619 (1941)
- 11- Sherrard, E.C., y Kressman, F.W., Ind.Eng.Chem. 37,5 (1945)
- 12- Faith, W.L., Ind.Eng.Chem. 37, 9(1945)
- 13- Gini Lacorte, C., Química Industrial, Industrias Orgánicas
pág. 24.- Buenos Aires 1945.-

CAPITULO IV

CARBONES ACTIVADOS

Es muy grande la importancia que han adquirido los carbones activados en la industria, en la guerra química, en la higiene y en la medicina.-

"El proceso de activación de los carbones confiere a los mismos un alto poder adsorbente frente a las sustancias más variadas como: gases vapores, materias colorantes, sustancias en solución tales como: azul de metileno, rojo congo, bicloruro de mercurio, iodo, ácidos oxálico, acético, cítrico, benzoico; oxalato de potasio, antipirina, piramidón, fenolftaleína, resorcina, fenol, cloral, cloroformo, aminas tóxicas, alcaloides y sus sales, glucósidos, fermentos, vitaminas, tuberculina, veneno de cobra, toxinas, antitoxinas y hasta bacterias.-" (1)

Las aplicaciones industriales de los carbones activados son, como puede verse en la tabla de la página 32, numerosas.- En la higiene se utiliza en la purificación de ambientes y junto con hipocloritos en la purificación de agua (2).-

La propiedad del carbón de madera de eliminar olores por adsorción es conocida desde hace muchos años (3).- Lowitz (4), en 1785, hizo notar el poder decolorante del carbón vegetal, poco más tarde, es utilizado en una refinería inglesa para la clarificación del azúcar.- Al comienzo del siglo pasado se observó el poder decolorante del carbón de hueso, despla-

zando, en el uso industrial, al carbón vegetal; se intentaron luego diversos métodos de activación que no alcanzaron mayor importancia hasta que R.V. Ostroyco (5) carbonizó madera en presencia de vapor de agua o anhídrido carbónico, también aplicó la acción de estas sustancias directamente sobre el carbón vegetal, poco tiempo después Zelniczek (6) descubre la acción activante del cloruro de cinc, más tarde Ernst y Nicodemus (7) patentaron un procedimiento utilizando ácido fosfórico.-

La generalidad de los ensayos se han realizado con carbones orgánicos y se ha encontrado que el poder de adsorción depende enormemente de su origen y tratamiento, Ruff ha demostrado que cualquier carbón, siempre que no este grafitado, vale decir, constituido por cristales grandes, puede ser activado mediante un tratamiento adecuado (8,9).-

Varias teorías se han propuesto para explicar el mecanismo de activación y adsorción (10), parece ser que se debe a que se ponen en libertad centros de "fuerza química", (8) es decir, en la superficie de los carbones activados hay mayor número de valencias de carbono libres y en consecuencia "pueden fijar otras sustancias y producir sobre ellas influjos de orden químico" (9).-

Se ha obtenido carbón activado de distintas maderas: abedul, cedro, abeto, campeche, etc. de desechos agrícolas, de bagazo, de cereales: maíz, trigo, avena (11,12,13,14,15,16, 17, 18, 19).- Por nuestra parte hemos tratado de obtener dis-

tintos carbones activados partiendo del aserrín de quebracho agotado y de la lignina del mismo.- Las técnicas utilizadas y los resultados obtenidos se detallan en el capítulo "Parte Experimental!"-

ADSORCION DE GASES Y VAPORES POR CARBON ACTIVADO
(volúmenes de gas adsorbido por cada vol. de carbón empleado)(3)

substancias	volúmen	temperatura °C	presión mm./Hg
Acido acético	83	159	676
agua	24	159	624
agua	44	128	624
benceno	59	130	646
alcohol etílico	84	160	663
alcohol etílico	141	100	652
alcohol etílico	72	154	659
Tetracloruro de carbono	4	155	695
Tetracloruro de carbono	8	100	636
alcohol metílico	61	159	684
alcohol metílico	151	100	652
Cloroformo	21	159	660
cloroformo	30	100	651
acetona	68	157	671
acetona	105	100	642
eter etílico	54	160	684
eter etílico	68	128	661
acetaldehído	67	155	687
acetaldehído	139	100	681
amoníaco	22	127	655
amoníaco	83	70	760
amoníaco	114	40	760
amoníaco	176	0	760
amoníaco	149	20	760
ácido clorhídrico	60	100	668
anidrido carbónico	17	127	687
anidrido carbónico	71	0	760
nitrógeno	15	3	760
hidrógeno	4	3	760

APLICACIONES DE LOS CARBONES ACTIVADOS

Bebidas y alimentos:

zumu de frutas
 agar agar
 cerveza
 sidra
 gelatina
 pectinas
 vinagre
 whisky
 vinos
 agua potable

Elimina:

color y sabor
 color y sabor
 sabor
 color y olor
 color, sabor y olor
 olor y sabor
 color y olor
 color
 olor, color y bacterias
 color, sabor, olor

Solventes:

nafta
 gasolina
 tetracloruro de carbono

color, olor, grasas, y coloides
 color, olor, grasas y coloides
 color, olor, grasas y coloides

Compuestos inorgánicos:

borax
 ácido bórico
 Cl_2Pb
 $\text{SO}_4\text{Mg} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
 PO_4H_3
 $\text{SO}_4\text{Na}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
 SO_4Zn

color
 color
 color
 color
 color
 color
 color

Drogas:

alcaloides
 ácido salicílico
 quinina

color, impurezas
 coloides
 coloides

Aceites, grasas y ceras:

aceites vegetales crudos
aceites esenciales
aceites de pescados
lardo
aceites medicinales
ceras

Elimina:

coloides, resinas, fosfátidos
color y olor
color y olor
color y olor
color y olor
color y resinas

Compuestos orgánicos:

compuestos biológicos
ácido cítrico
ácido gálico
ácido láctico
glicerina
alcohol
acetona
fenol

hormonas, vitaminas, enzimas
color y coloides
coloides, color
color
coloides, color
color, olores
color, olores
color, olor, tiofeno

Azúcares:

azúcar de remolacha
azúcar de caña
miel
glucosa

color, coloides
color, coloides
color, sabor
color, olor, cenizas

BIBLIOGRAFIA

- 1- Lockhart, C.F.H., Revista de la Facultad de Ciencias Químicas de La Plata.- 18,23 (1943)
- 2- Gini Lacorte, C., Química Industrial, Primera Parte, pág.30 Buenos Aires 1946.-
- 3- Mantell, C.L., Industrial Carbon.- New York 1946.-
- 4- Ullman, F., Enciclopedia de Química Industrial. Barcelona 1931.-
- 5- Ostreyco, R.V., D.R.P. 136792 (1901)
- 6- Zelniczek. R.P., D.R.P. 290656 (1914)
- 7- Ernst, O., y Nicodemus, O., D.R.P. 371691 (1920)
- 8- Eucken, A., Química Física, pág. 246. Barcelona 1944
- 9- Ruff, O., Z. Angew. Chem. 38,1164 (1925)
- 10- Mantell, C.L., Adsorption. New York (1946)
- 11- Samaniego, R. de León.- C.A. 35,7684 (1941)
- 12- Nagaraja Rao, A., y Gundu Rao, S.N. .-C.A. 32,7684 (1938)
- 13- Nagaraja Rao, A., y Gundu Rao, S.N. .-C.A. 34,4239 (1940)
- 14- Liu-Sheng Ts'ai y Kung-Yao Chunang. Ind. Eng. Chem. 34,812 (1942)-
- 15- Clacher, W., Intern. Sugar J. 16,64 (1918)
- 16- Coates, C.E., Ind. Eng. Chem. 14,295 (1922)
- 17- Williams, J.F., Trop. Agric. 11,107 (1934)
- 18- Gross, W.F., Industria y Química 5,1 (1943)
- 18- Costa, I.M., Industria y Química 4,3 (1942)

CAPITULO V

PLASTICOS A BASE DE

MATERIALES LIGNOCELULOSICOS

La utilización de los residuos de la agricultura o desperdicios de la granja en la manufactura de plásticos ha sido motivo de investigaciones realizadas con mayor frecuencia en el "Bureau" de Agricultura y Química Industrial, EEUU.- Los trabajos sobre este problema en el laboratorio del "Bureau" de Subproductos de Agricultura en Ames, Iowa, fueron dirigidos a la preparación de polvos de moldes de lignina termoplásticos, los materiales tales como el bagazo, marlo de maíz, etc. son sometidos a un proceso de hidrólisis ácida parcial o a un tratamiento con anilina, se mezcla luego con plastificantes como ser furfural o anilina (1).-

Las composiciones termoplásticas elaboradas en Ames requerían ciclos de moldes largos y complejos y no han provocado la atención comercial de parte de los fabricantes.-

El programa de los Laboratorios Regionales, en EEUU. contempla un estudio amplio al problema de la utilización industrial de los residuos agrícolas.- En el Laboratorio del Norte, Peoria (Ill.), se ha instalado una planta piloto completamente equipada para el estudio de los plásticos.- La investigación fué dirigida primero al uso de residuos agrícolas finamente molidos como componentes de polvos moldeables termocurados.- Se conocía que los polvos moldeables eran capaces

de ser usados de acuerdo a las actuales prácticas de moldeos para preparar productos cuyas propiedades físicas son como mínimo equivalentes a la de los polvos de uso general, si este uso fuera desarrollado los residuos agrícolas encontrarían un destino útil de grandes proporciones beneficiando la industria de los plásticos al hacer utilizables un gran número de materias primas de bajo costo; los plásticos de harina de soja endurecida con fenolformaldehído se calcula que costarán, en EEUU., 5 centavos la libra (453,59 gramos) mientras que los de formaldehído cuestan 13 centavos, los de caseína 40- a 60 y los de urea-fenol formaldehído 35 centavos los 453,59 gramos (una libra) (2).-

Estudios realizados en EEUU. con distintas fórmulas utilizando harina de madera y diversos residuos agrícolas dieron como resultado la conclusión que los plásticos utilizando harina de madera eran en general superiores a los obtenidos con residuos agrícolas.-

Los trabajos de E.H. Symse (3) utilizando bagazo fueron coronados con la obtención de polvos moldeables con los que se confeccionaron artículos duros, fuertes y de superficie pulida.-

Avanovsky y Clark (4) obtuvieron buenas resinas por digestión del bagazo con ácidos, con anilina y con furfural en medio alcalino.- El material confeccionado por la compañía Valentine Sugars, denominada "kanex", se obtiene tratando el ba-

gazo con anilina, furfural, fenol. (5,6).-

No menos interesante resulta la confección de plásticos utilizando aserrín y virutas de maderas, ya sea directamente o ya sometiendo al material a un tratamiento más energético como en el proceso "masonite".-

Legeler, Hübsch, Karpanti, Sherrard, Beglinger (7,8, 9) tratan la madera o aserrín en medio ácido, mientras que Prentiss, Köning, Berl, Biebesheimer lo hacen en medio alcalino (10, 11, 12).-

Willstätter, Kalb, Phillips, Weihe, Fuchs, Walter, Losev y colaboradores, Scott, Jaeger, Witzel, Hatmth (13,14,15, 16,17,18,19) han obtenido resinas utilizando lignina con distintos reactivos y en distintas condiciones de temperatura y presión.- Los reactivos más utilizados son: anilina, furfural, fenol, formaldehído, benzil-celulosa; la temperatura suele alcanzar a 250° a 280°C y la presión a 2500 libras por pulgada cuadrada.-

El procedimiento "masonite" y el "mendol"

En el procedimiento "masonite" se trata la viruta de madera con vapor de agua a una presión de 68 atmósferas, se abre luego una válvula haciendo descender la presión en forma rápida, ésta caída de presión hace que las virutas se desmenuen se rompen en fibras que contienen la lignina, se lava con agua y posteriormente se trabaja con presión de 70 a 280 Kg/cm² y a una temperatura que oscila alrededor de 200°C; los productos obtenidos por este pro-

cedimiento tienen distintas densidades, el de menor densidad se llama "cellufoam", mientras que el denominado "benalite" tiene una densidad mayor.-

Según un proceso análogo seguido en la U.R.S.S. se trata la viruta de pino con 1,5 veces su peso en agua durante dos horas y bajo presión, el polvo resultante se moldea a 220-250°C de temperatura y 700 Kg/cm² de presión, se suele agregar fenol y glucosa para darle fluidez, la resina resultante se le identifica por "barkalite" (20).-

El "meadol", nombre patentado por la Mead Corporation (21) es una lignina precipitada de los líquidos provenientes de la fabricación de la celulosa, estos líquidos, llamados industrialmente "líquidos negros" han dado origen a distintos problemas, en los laboratorios de las fábricas y químicos por sus propias iniciativas han gastado mucho tiempo y energía buscando usos y aplicaciones prácticas para este desperdicio industrial (22).-

Para la fabricación del "meadol" se concentra el líquido hasta una densidad de 1,1: se pasa luego CO₂ durante 8 horas, es conveniente hacerlo bajo presión de 1/2 de atmósfera pues se apresura la precipitación, se obtiene un polvo fino que coagula a 90°C, es luego enfriado, filtrado, lavado y secado.-

En Chillicothe (Ohio, U.S.A.), centro de actividades agrícolas e industriales, se instaló una planta piloto productora de "meadol" para producir alrededor de 500 libras (225 Kg)

por día, cantidad que ha sido doblada.-

El "meadol" puede ser usado directamente para la confección de planchas densas y duras por moldeado o bien mezclado con polvos para moldear, hasta 50% puede agregarse a resinas a base de fenol-formaldehído reduciendo el costo de las mismas (23).-

Se calcula que la producción de resinas y plásticos a alcanzan, en los EEUU., a 8000 toneladas por semana correspondiendo 20 toneladas a los plásticos de lignina (24).-

Las fórmulas y técnicas por nosotros ensayadas se describen en el capítulo "Parte Experimental"

BIBLIOGRAFIA

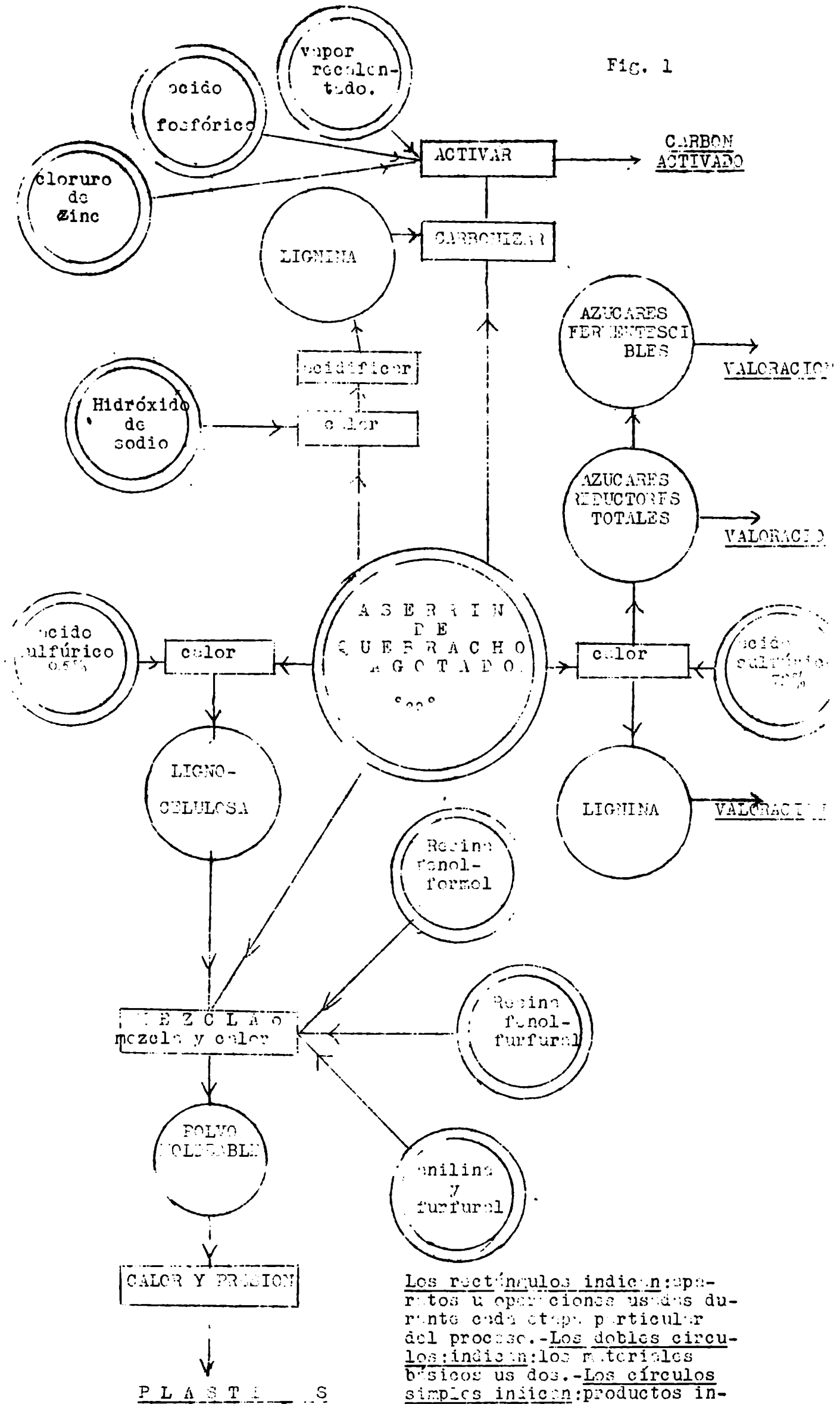
- 1- Clark, T.F., Williamson, R.V. y Lathrop, E.C.-Modern Plastic 23, 158 (1945)
- 2- Venzano, A., El laboratorio regional de Peoria.- Industria y Química 9, 41 (1947)
- 3- Symse, F.H.; British P. 360,637 (1930)
- 4- Avanosky y Clark; Inter. Sugar J. 43,371 (1941)
- 5- Wilcox, O.W.; Sugar, 36,20 (1941)
- 6- Cross, W.E., Industria y Química 5,1 (1943)
- 7- Legeler, E., Cellulosechem., 4,61 (1923)
- 8- Sherrad, C., y Beglinger, E., U.S.P. 1.923.756, Aug.22, (1933)
- 9- Hübsch, G. y Karpanti, French P. 643.766 (1927)
- 10- Prentiss, W., U.S.P. 1.892.409 Dec. 27, (1932)
- 11- Köning, J. British P. 8006 (1914)
- 12- Berl, E. y Biebesheimer, H. Ann. 504, 38 (1933)
- 13- Willstätter, R. y Kalb, L. Ber. 55,2637 (1922)
- 14- Phillips, M. y Weihe, H. Ind. Eng. Chem. 23,286 (1931)
- 15- Fuchs, W.M., J.Am.Chem.Soc. 58,673 (1936)
- 16- Losev, C. Chem Ind. 4,620 (1937)
- 17- Scott, C. U.S.P. 2.201.797, May 5 (1940)
- 18- Jaeger, A. y Witzel, H. U.S.P. 1.941.475 Jan. 2(1934)
- 19- Hatmth, R., German P. 326.705 (1919)
- 20- Grant, J., Plastic. 6,345 (1945)
- 21- Mondelli, A., Contribución a la industrialización de la lignina.- Tesis.- Buenos Aires 1943. F.C.D.F.y N.

22- Anónimo- Modern Plastic 19,46 (1942)

23- Plunguian, M., Ind. Eng. Chem. 32,1399 (1940)

24 - Aries, R.S., Chem. Industries 56,416 (1945)

Fig. 1



Los rectángulos indican: aparatos u operaciones usadas durante cada etapa particular del proceso.- Los dobles círculos indican: los materiales básicos usados.- Los círculos simples indican: productos intermedios de los procesos.-

CAPITULO VI

PARTE EXPERIMENTAL

1- Valoración de la lignina:

En el país se han realizado algunos trabajos referentes a la lignina, entre ellos los estudios de Enrique Virasoro (1,2,3,4) que tratan de la extracción de la misma con éster acetilacético y de sus espectros de absorción en el ultravioleta; Rafael Longo, en su tesis, estudia la determinación de lignina con ácido clorhídrico fumante (5); el Doctor Rafael Labriola publicó en Chemia una colaboración titulada "El problema estructural de la lignina"(6).-En 1943 Alexis Mondelli (7) estudió el contenido de lignina de algunas especies arbóreas argentinas y su aplicación industrial; posteriormente los técnicos de la misión de la Armour Research Foundation, de Chicago, EEUU., contratada por la Corporación para la Promoción del Intercambio, S.A., aconsejan llevar a cabo una investigación de las ligninas de las maderas deshechos y materiales celulósicos.-

Como una contribución a lo anteriormente dicho y como complemento al trabajo de Mondelli hemos efectuado diversas determinaciones de lignina en el aserrín de quebracho agotado de las dos especies de quebrachos industrialmente más importantes.-

Método Empleado:

Por las razones expuestas en el ca-

pítulo correspondiente hemos empleado el método de Ritter, Seborg y Mitchell, oficialmente adaptado por Forest Products Laboratory de Madison Wisconsin, EEUU.- Al mismo tiempo tratamos de verificar si se observan variaciones en los resultados tratando el aserrín con ácido sulfúrico diluido en autoclave una hora a 120°C en lugar de cuatro horas a ebullición como se aconseja en el método original.-

Método de Ritter, Seborg y Mitchell (9)

Aproximadamen-

te 2 gramos de aserrín pasados por tamiz de 60-80 mallas por pulgada, se secan hasta constancia de peso a 105°C, se pesan para proseguir el análisis; a: se extrae en un extractor Soxhlet con una mezcla de alcohol-benceno de punto de ebullición mínimo, compuesta de 32 partes de alcohol de 95% y 68 partes de benceno (calculados en peso) durante cuatro horas.-Se filtra por succión, lavando con alcohol hasta eliminar el benceno, secar y pesar.-b: el residuo es extraído con 400 cm³ de agua destilada a ebullición en reflujo durante tres horas. Filtrar, lavar con agua, alcohol.-Secar y pesar. c: el residuo seco se transfiere a un frasco de tapa esmerilada y se trata durante dos horas con 25 cm³ de ácido sulfúrico al 72% a 20°C; luego se pasa el contenido a un balón diluyendo el ácido hasta llevarlo al 3% y se calienta a reflujo por cuatro horas.-El residuo se filtra, se lava con agua caliente, luego con alcohol, Seca y pesa.-

Método Modificado:

Las etapas a y b se siguen textualmente como están descritas en el método original.- c el residuo se trata con 25 cm³ de ácido sulfúrico al 72% durante dos horas, se diluye al 3% y se calienta a 120°C, en autoclave, durante una hora; el residuo, que constituye la lignina, se lava, como en el método original, con agua y luego alcohol; secar y pesar.-

RESULTADOS EXPERIMENTALES

Muestra N°	Humedad %	Extraido por alcohol-benceno %	Extraido por agua %	LIGNINA Mèt. Original %	LIGNINA Mèt. Modificado %
<u>Schinopsis Balansac</u>					
1	12,84	3,12	3,68	32,08	31,97
2	9,76	4,03	4,46	28,90	29,04
3	10,74	2,98	2,53	32,11	32,10
4	10,99	3,46	5,35	30,33	30,15
5	8,32	3,69	4,65	29,10	28,92
6	10,80	2,48	3,50	30,07	30,15
7	10,32	2,43	2,33	30,27	30,57
8	11,65	7,11	2,76	29,64	30,01
9	11,08	6,50	3,04	29,72	29,81
10	10,53	5,84	2,98	28,92	28,24

<u>Schinopsis Lorentzii</u>					
1	10,86	2,17	2,70	29,53	29,64
2	11,22	2,51	3,23	28,31	28,27
3	12,74	4,61	2,14	32,41	32,73
4	9,38	3,41	4,16	31,90	32,06
5	10,74	2,65	4,38	30,08	30,93
6	10,10	2,56	2,82	30,84	30,74
7	11,72	2,79	2,54	28,63	28,29
8	10,43	3,76	3,80	28,93	29,12
9	8,90	2,89	5,75	32,01	31,96
10	7,83	3,52	5,00	31,43	31,49

2-Hidrólisis y sacarificación del aserrín de quebracho agotado:

Para la hidrólisis hemos adoptado el método aconsejado por Sacman, Bubl y Harris (10) que consiste en tratar 0,5 gramos de muestra, tamizada y secada al aire, con 5 cm³ de ácido sulfúrico al 72% que ha sido enfriado a 15°C, esta temperatura es mantenida por 45 minutos agitando con intervalos de 5 a 10 minutos formando una mezcla homogénea, después de este tiempo la mezcla se pasa a un erlenmeyer lavando con 140 cm³ de agua destilada, se calienta a 120°C, en autoclave a una atmósfera, durante una hora, se enfría y diluida a 250 cm³ se neutraliza con exceso de cal, filtrar; 50 cm³ de la solución filtrada son utilizados para el dosaje de los azúcares reductores totales fermentados; al resto de la solución se le agrega levadura (*Saccharomyces Cerevisiae*) en la proporción de 1 gramo cada 20 cm³ de solución, se agita la mezcla por una hora y se mantiene a la temperatura de 30°C, al final de este tiempo centrifugar; con 50 cm³ de la solución, libre de levaduras, se dosan los azúcares no fermentescibles y por diferencia se hallan los azúcares fermentescibles.-

Dosaje de azúcares por el método de Munson y Walker

Preparación del filtro:

El asbesto a usarse debe ser tratado con ácido clorhídrico diluido (1+3) por 2 ó 3 días, lavar hasta librarlo del ácido, digerir por un período similar con solución de HONa al 10% y entonces tratarlo por unas po-

cas horas con solución de tartrato alcalino (las soluciones viejas de tartratos pueden ser utilizadas para este fin).-Lavar hasta eliminar el álcali.- Digérrir por algunas horas con solución de ácido nítrico (1+3) y lavar hasta liberarlo del ácido, agitarlo con agua hasta obtener una fina pulpa.- Al preparar el crisol de Gooch para filtrar, hacer una película de 5-6 mm de espesor y lavar con agua para eliminar las partículas finas, lavar con alcohol y 10 cm³ de eter, secar en estufa 30 minutos a 105°C.-

Reactivo:

Solución A:

SO₄Cu : 34,639 gramos en 500 cm³ de agua,
filtrar por amianto.-

Solución B:

173 gramos de sal de Rochelle.-
50 " de HONa.-
500 cm³ de agua

Método:

Transferir 25 cm³ de la solución A y 25 cm³ de la solución B en 1 matraz resistente al álcali y agregar 50 cm³ de solución de azúcar, calentar sobre tela metálica regulando la llama de modo que el líquido hierva en 4 minutos y continúe en ebullición por dos minutos (esto debe ser muy bien observado).- Se tapa el matraz con un vidrio de reloj o tapón de vidrio.- Filtrar sobre el el asbesto usando vacío.-Lavar con agua calentada a 60°C, luego alcohol, secar y pesar el

el OCu_2 formado.-

La solución de tartrato se deteriora por reposo y aumenta la cantidad de óxido cuproso precipitado, por ello se efectua una determinación en blanco que siempre debe realizarse paralelamente al ensayo principal.- El peso de OCu_2 se determina por diferencia del peso de ambas determinaciones, y haciendo uso de la tabla correspondiente se halla la correspondencia en azúcares.-

RESULTADOS EXPERIMENTALES

Muestra N°	azúcares reductores totales % sobre la muestra	azúcares no fermentescibles % de los azúcares reductores totales	azúcares fermentescibles % de los azúcares reductores totales	azúcares % de la muestra	% de los azúcares reductores totales
<u>Schinopsis Balansac</u>					
1	61,3	22,0	35,9	39,3	64,1
2	58,3	18,7	32,0	39,6	68,0
3	61,0	23,7	38,3	37,6	61,7
4	59,2	22,5	38,0	36,7	62,0
5	60,5	21,7	35,8	38,8	64,2
6	59,8	20,3	34,0	39,5	66,0
7	59,6	20,1	35,2	38,5	64,8
8	60,1	23,0	38,2	37,1	61,8
9	59,8	22,0	36,8	37,8	63,2
10	60,9	21,8	35,8	39,1	64,2
<u>Schinopsis Lorentzii</u>					
1	61,0	23,3	38,8	37,7	61,8
2	59,6	21,3	35,7	38,3	64,3
3	55,5	16,6	29,3	38,9	70,2
4	58,9	21,1	35,7	37,8	64,3
5	57,5	20,2	35,3	37,2	64,7
6	60,7	21,9	36,0	38,8	64,0
7	58,2	20,8	35,7	37,4	64,3
8	61,7	23,7	38,5	37,9	61,5
9	60,4	23,2	38,4	37,2	61,6
10	59,6	22,1	37,1	37,5	62,9

3-Obtención de carbones decolorantes:

U. I. N. I. A. Hemos tratado obtener distintos tipos de carbones decolorantes partiendo aserrín agotado y de la lignina del mismo, usándolos directamente, o bien carbonizándolos previamente.- Es decir, comparamos el carbón activo que se obtiene: carbonizando y activando en una sola etapa, con el obtenido mediante dos operaciones: I) carbonización y II) ^{ACTIVACION} (ver esquema N°2).-

Se compara así mismo la activación del carbón obtenido mediante:

- 1) Cl_2 Zn en medio ClH
- 2) Vapor de agua sobrecalentado
- 3) Acido fosfórico

Separación de la lignina

Para obtener la lignina tratamos el aserrín de quebracho agotado con solución de hidróxido de sodio al 5% en autoclave giratorio, se eleva la temperatura y la presión, ésta se hace alcanzar a 8 atmósferas, agitar el autoclave cada 15 minutos durante tres horas; transcurrido este tiempo se deja enfriar y se filtra.-La solución alcalina filtrada se neutraliza en caliente (80-90°C), con ácido sulfúrico concentrado para precipitar la lignina, operando en esta forma el precipitado obtenido es más fácil de filtrar; luego se lava con agua caliente hasta reacción negativa de sulfatos, finalmente se seca en estufa.- La lignina obtenida es utilizada para la obtención de los carbones activados según

las técnicas que a continuación detallamos.-

Carbonización:

Para la obtención de los distintos carbones procedemos en primer lugar "estandarizar" el procedimiento de carbonización para hacer comparables los distintos resultados.- Utilizamos una mufla eléctrica provista de pirómetro.- Estando a temperatura ambiente, colocamos una cápsula con el material a carbonizar (aserrín o lignina, según los casos), para evitar la combustión del mismo cubrimos con una tapa; conectamos la mufla graduando el reóstato en forma tal que alcance la temperatura de 500°C en un tiempo dado (30 minutos), se mantiene constante esta temperatura durante 150 minutos.- Se apaga el horno y deja enfriar sin retirar la cápsula hasta que la temperatura vuelva a la del ambiente.-

El carbón obtenido que proviene del aserrín puede ser sometido, sin más tratamiento, a la activación, si en cambio proviene de lignina es conveniente lavarlo hasta reacción neutra, secar el mismo en estufa y recién entonces activarlo.-

Activación con cloruro de zinc:

La técnica que hemos seguido está basada en el procedimiento de Zelniczek (12) utilizando una solución de 50°Bé de cloruro de zinc en ácido clorhídrico.- Una parte de carbón se mezclan con 0,5 partes de solución ácida de cloruro de zinc.- Se lleva a la temperatura de 500°C durante 90 minutos, luego, una vez frío se lava hasta reacción negativa de cloruros, se filtra y seca.-

Activación con vapor de agua sobrecalentado:

Hemos tomado como fundamento la técnica descrita por Ostreyko (13).-
Acompañamos el esquema de la instalación utilizada en donde C representa la caldera, fuente de vapor; Tr trampa de agua; R' y R'' serpentines de cobre para recalentar el vapor; H horno de activación provisto de termocupla (Tc) e instalación de calefacción eléctrica (CE); TI tubo de vidrio infusible en cuyo interior se coloca el carbón a tratar, CA conexiones de amianto.-

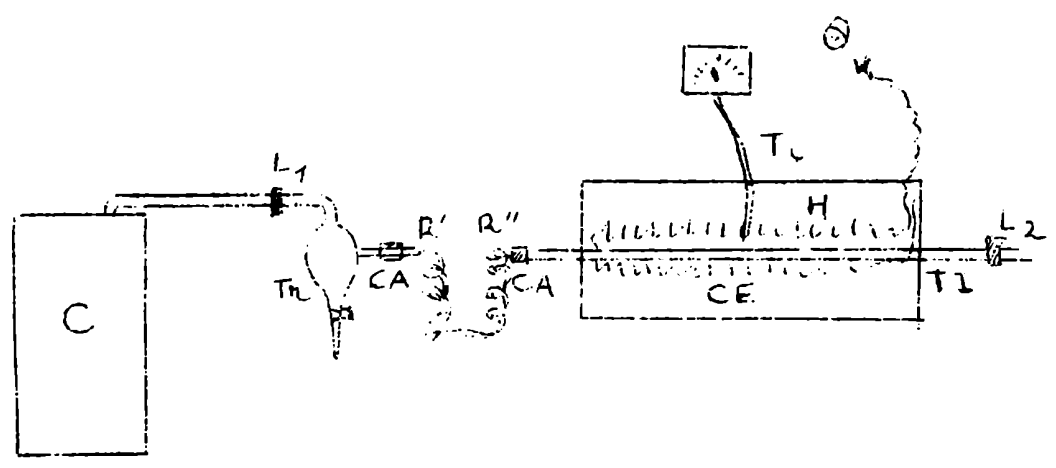


Fig. 3

Una vez lista la instalación se comienza calentando el horno de activación, la caldera se encuentra por el momento desconectada pero lista para hacerlo inmediatamente que el horno alcance la temperatura de 200°C, cuando está próximo a esta temperatura se procede a encender los recalentadores R' y R'', luego que todo el aire ha sido desalojado se aumenta la temperatura corriendo el reóstato (Re) hasta alcanzar la temperatura de 300°C, se mantiene así durante 90 minutos, transcurrido este tiempo se desconecta la resistencia de calefacción (CE) y disminuye la llama de los mecheros de los recalentadores; cuando la temperatura del horno ha descendido a 400°C se cierran las llaves L₁ y L₂ para que no entre aire y el enfriamiento continúe en un medio libre de oxígeno y no exista el peligro que se nos quemé el carbón obtenido.-

Activación con ácido fosfórico:

Hemos adoptado el procedimiento según la D.R.P. 371.691 (14), utilizando una parte de carbón y 0,5 partes de una solución de ácido fosfórico al 60%, la mezcla la hemos sometido durante 90 minutos a la temperatura de 500°C, una vez frío el carbón se lava filtra y seca.-

Carbonización y Activación en una sola etapa:

Para el método de carbonización y activación en una sola etapa se procede como en la técnica general para la obtención de carbones pero agregando junto con el aserrín o lignina el agente acti-

vante, cloruro de cinc o ácido fosfórico.-

Ensayo del poder decolorante:

Para comparar y apreciar el valor de los carbones activados obtenidos ensayamos el poder decolorante de los mismos frente al azul de metileno mediante la prueba siguiente: (15)

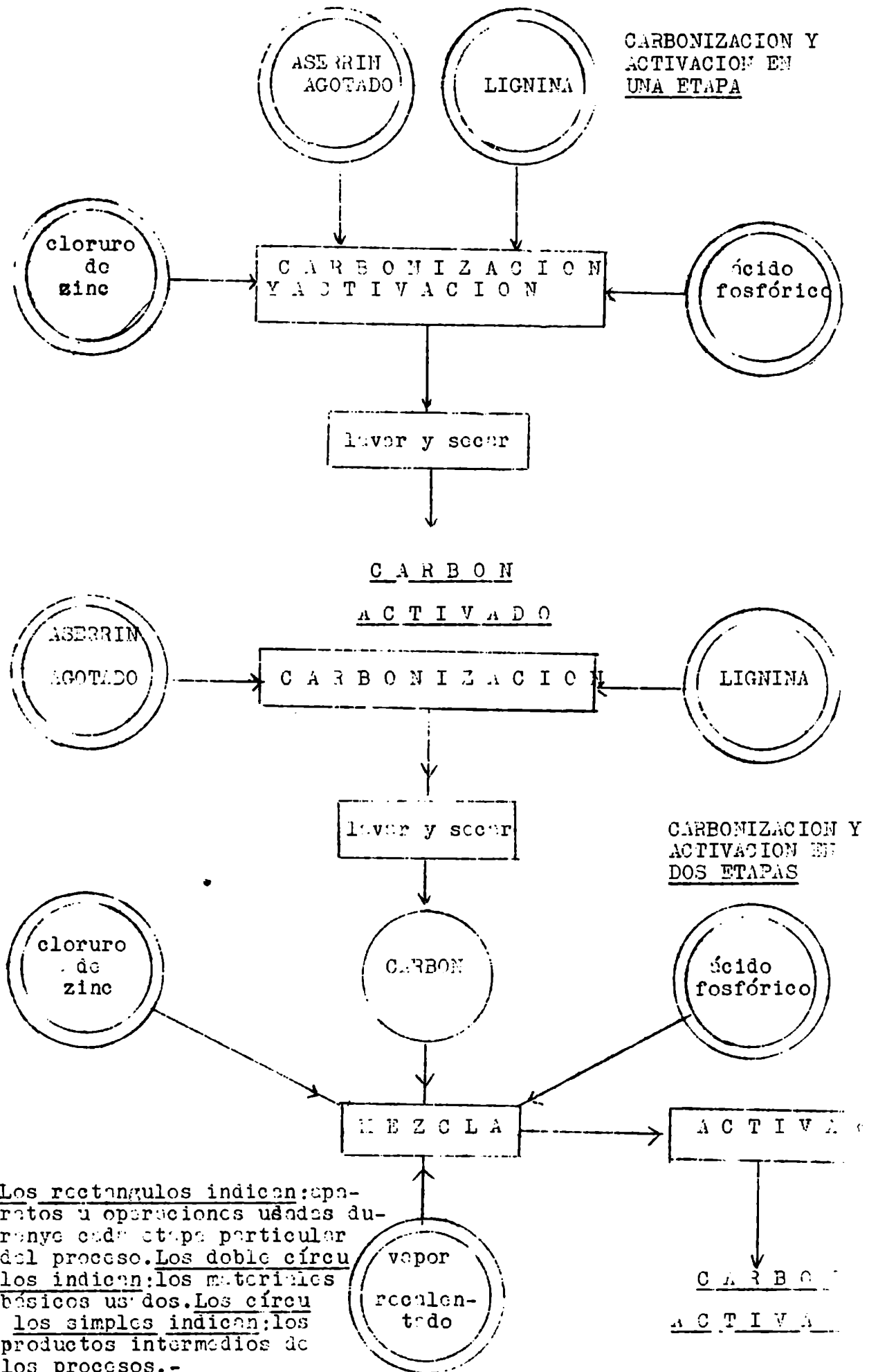
Reactivo: azul de metileno para análisis: un gramo en un litro de agua destilada.-

Técnica:

Colocar un gramo de carbón a ensayar en una probeta de 100 cm³, dejar caer mediante una bureta varios cm³ de reactivo, agitar durante un minuto en forma enérgica, después de cada adición, cumplido este tiempo se coloca una gota sobre una placa de teque blanca, cuando se seca y queda un tinte azul se tiene el punto final del ensayo

NOTA: también se hizo esta prueba con carbones activados para análisis y comerciales.- (Ver cuadro)

ESQUEMA DE LA ELABORACION DE CARBONES ACTIVADOS



AGENTE ACTIVANTE	MATERIAL A ACTIVAR	mg DE AZUL DE METILENO ADSORBIDA
cloruro de cinc	aserrín de quebracho agotado-1-	15,00
cloruro de cinc	carbón de aserrín agotado -2-	57,4
cloruro de cinc	lignina de aserrín agotado -1-	9,0
cloruro de cinc	carbón de lignina -2-	41,5
vapor de agua	carbón de aserrín agotado -2-	24,2
vapor de agua	carbón de lignina -2-	21,8
Ácido fosfórico	aserrín de quebracho agotado-1-	17,8
Ácido fosfórico	carbón de aserrín agotado -2-	71,4
Ácido fosfórico	lignina de aserrín agotado -1-	12,0
Ácido fosfórico	carbón de lignina -2-	48,6

ENSAYOS CON CARBONES DECOLORANTES COMERCIALES-		mg. de AZUL DE METILENO ADSORBIDOS
MUESTRAS N°		
1		29,0
2		12,8
3		21,5
4		19,0

ENSAYOS CON CARBONES DECOLORANTES PURISIMOS		mg de AZUL DE METILENO ADSORBIDOS
MUESTRAS N°		
1		76,5
2		81,2
3		77,2
4		80,4

1- carbonizar y activar en una etapa.-2- carbonizar y activar en dos etapas.-

4-Elaboración de plásticos utilizando el aserrín de quebracho agotado:

Como se vé en el esquema (fig.4) tenemos dos caminos a seguir que para más claridad llamaremos A y B; en el primero (A) el aserrín es tamizado para separar el polvo, se pasa luego a un molino; el polvo fino obtenido, practicamente impalpable (harina de madera), se mezcla en proporciones dadas con las resinas sintéticas, también preparadas por nosotros según técnicas que se detallarán más adelante.- A partir de aquí seguimos dos rumbos que con ligeras modificaciones denominaremos A₁ y A₂.-

A₁: el aserrín y la resina son mezclados intimamente hasta obtener un polvo homogéneo, que se somete, sin más tratamiento al proceso de moldeo.-

• En cambio en la modificación A₂, la mezcla aserrín-resina se somete a un calentamiento en autoclave giratorio, agitando energicamente durante intervalos regulares de tiempo, la temperatura se eleva a 120°C y la duración del tratamiento es de media hora.-

B) El aserrín es privado del polvo en la misma forma que en el método anterior (A) pero antes de molerlo se lo hidroliza parcialmente por calentamiento con ácido sulfúrico diluido al 0,5% en autoclave y a presión de 6 atmósferas, de esta forma se disuelven las gomas, resinas, pentosanos, colorantes, el resto de taninos, hemicelulosa, algo de celulosa, luego se separa la mayor parte de la solución ácida por decan-

tación, se filtra, lavar hasta reacción neutra y finalmente se seca; pasamos ahora a molerlo y tamizarlo, se mezcla luego con las resinas y seguimos, como en el caso anterior (A) con dos modificaciones, pero que ahora denominamos B_1 y B_2 .-

B_1 : la mezcla aserrín-resina se moldea directamente

B_2 : la mezcla se somete a un tratamiento en autoclave igual como en el proceso A_2

Las fórmulas y técnicas que a continuación se detallan están fundadas en procedimientos que se encuentran descritos en las obras citadas en la bibliografía pero a menudo hemos tenido que introducir en los mismos, por diversos motivos, ligeras modificaciones por lo que detallamos directamente el proceso que hemos seguido y no el original.-

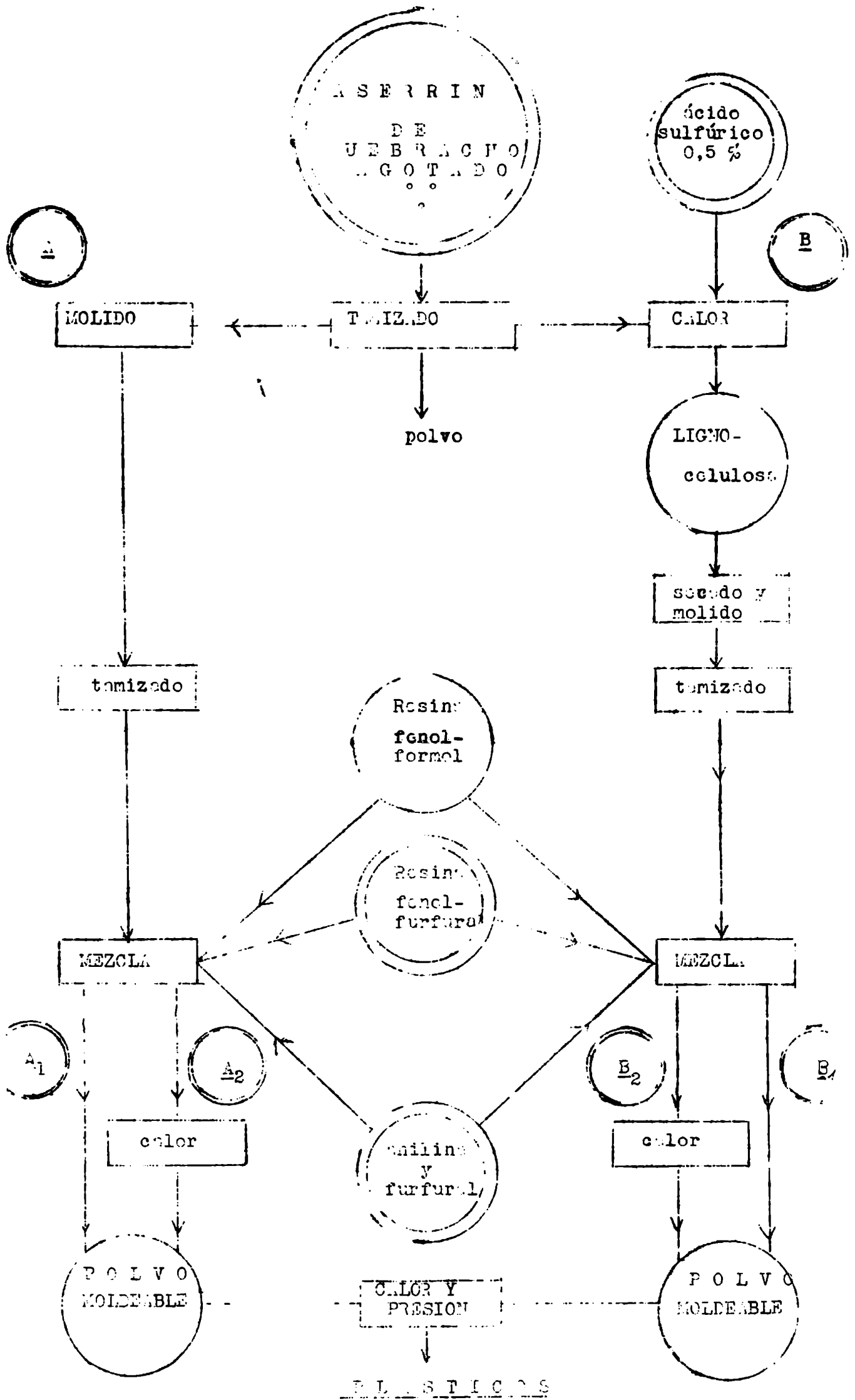
Los polvos moldeables obtenidos fueron moldeados en una prensa a tornillo, que puede alcanzar una presión de 6000 libras, y sus platos se calientan mediante resistencias eléctricas.- El molde utilizado es del tipo de los llamados "moldeados positivos".-

Resina fenol-formaldehído:(17)

En un balón provisto de refrigerante a reflujo y agitador mecánico, se coloca el fenol y formaldehído en las proporciones molares de 2: 1,6 ; con el agregado de catalizador ácido (0,6 gramos de ácido sulfúrico concentrado y 20 cm³ de agua).- Se calienta el conjunto durante una hora a 110°C usando un baño de aceite, transcurrido este tiempo se neutraliza el ácido con hidróxido de calcio.

ESQUEMA DE ELABORACION DE PLASTICOS

Fig. 4



hasta reacción neutra al tornasol, se agita; se pasa el contenido aún caliente del balón a una cápsula y se coloca en estufa a 60°C hasta sequedad, dejar enfriar; se obtiene una resina frágil y brillante que se muele.- Se ensayaron las siguientes fórmulas:

N°1;

Aserrín de quebracho agotado sin hidrolizar.....55 partes
 Resina fenol-formaldehido.....45 partes
 Proceso de elaboración según el esquema..... A₁
 Presión.....200 Kg/cm²
 Temperatura.....170°C
 Tiempo de prensado.....8 minutos.

N°2

Aserrín de quebracho agotado sin hidrolizar.....55 partes
 Resina fenol-formaldehido.....45 partes
 Proceso de elaboración según esquema..... A₂
 Presión210 Kg/cm²
 Temperatura.....170°C
 Tiempo de prensado.....8 minutos

N°3

Aserrín de quebracho agotado p. hidrolizado.....55 partes
 Resina fenol-formaldehido.....45 partes
 Proceso de elaboración según el esquema..... B₁

Temperatura.....170°C
Presión.....210 Kg/cm²
Tiempo de prensado.....8 minutos

Nº4

Aserrín de quebracho agotado p.hidrolizado55 partes
Resina fenol-formaldéhidido.....45 partes
Proceso de elaboración según el esquema..... B₂
Presión.....210 Kg/cm²
Temperatura.....170°C
Tiempo de prensado.....8 minutos

Nº5

Aserrín de quebracho agotado sin hidrolizar.....55 partes
Resina fenol-formaldéhidido.....45 partes
Estearato de cinc..... 2 partes
Proceso de elaboración según el esquema..... A₁
Temperatura.....170°C
Presión210 Kg/cm²
Tiempo de prensado.....8 minutos

Nº6

Aserrín de quebracho agotado sin hidrolizar.....55 partes
Resina fenol-formaldéhidido.....45 partes

Estearato de cinc.....2 partes
 Proceso de elaboración según el esquema.....A₂
 Temperatura.....170°C
 Presión.....210 Kg/cm²
 Tiempo de prensado 8 minutos

N°7

Aserrín de quebracho agot.parcial"hidrolizado.....55 partes
 Resina fenol-formaldehido.....45 partes
 Estearato de cinc..... 2 partes
 Proceso de elaboración según el esquema..... B₁
 Temperatura170°C
 Presión.....210 Kg/cm²
 Tiempo de prensado 8 minutos

N°8

Aserrín de quebracho agot.parcial" hidrolizado.....55 partes
 Resina fenol formaldehido.....45 partes
 Estearato de cinc 2 partes
 Proceso de elaboración..... B₂
 Temperatura.....170°C
 Presión.....210 Kg/cm²
 Tiempo de prensado..... 8 minutos

Resina fenol-furfural:(18)

Se coloca en un balón un mol de fenol, 1,25 moles de furfural y 0,06 moles de H hidróxido de sodio disuelto en 10 cm³ de agua, se calienta a reflujo durante 2½ horas; aún caliente se pasa a una cápsula y se seca en estufa a 60°C, la resina obtenida se muele y mezcla con aserrín de quebracho agotado.-Se agrega estearato de zinc como lubricante.- Efectuamos ensayos con y sin el agregado de hexametilentetrazina.-

Ensayos realizados:

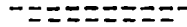
Aserrín de quebracho agotado sin hidrolizar.....	55 partes
Resina fenol-furfural.....	45 partes
Estearato de zinc.....	2 partes
Proceso de elaboración según el esquema.....	A ₁
Temperatura.....	170°C
Presión.....	210 Kg/cm ²
Tiempo de prensado.....	8 minutos

N°10

Aserrín de quebracho agotado sin hidrolizar.....	55 partes
Resina fenol-furfural.....	45 partes
Estearato de zinc.....	2 partes
Proceso de elaboración según el esquema.....	A ₂
Temperatura.....	170°C
Presión.....	210 Kg/cm ²
Tiempo de prensado	8 minutos

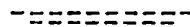
N°11

Aserrín de queb.agotado parcialmente hidrolizado.... 55 partes
 Resina fenol-furfural..... 45 partes
 Estearato de cinc..... 2 partes
 Proceso de elaboración según el esquema..... B₁
 Temperatura.....170°C
 Presión.....210 Kg/cm²
 Tiempo de prensado.....8 minutos



N°12

Aserrín de queb.agotado parcialmente hidrolizado... 55 partes
 Resina fenol-furfural..... 45 partes
 Estearato de cinc..... 2 partes
 Proceso de elaboración según el esquema..... B₂
 Temperatura170°C
 Tiempo de prensado..... 8 minutos



N°13

Aserrín de quebracho agotado sin hidrolizar.....55 partes
 Resina fenol-furfural.....45 partes
 Hexametilentetramina..... 5 partes
 Estearato de cinc..... 2 partes
 Temperatura.....170°C
 Presión.....210 Kg/cm²

Proceso de elaboración según el esquema..... A₁
Tiempo de moldeo..... 8 minutos

N°14

Aserrín de quebracho agotado sin hidrolizar.....55 partes
Resina fenol-furfural.....45 partes
Hexametilentetramina..... 5 partes
Estearato de cinc..... 2 partes
Proceso de elaboración según el esquema..... A₂
Temperatura.....170°C
Presión.....210 Kg/cm²
Tiempo de moldeo..... 8 minutos

N°15

Aserrín de quebracho agotado parcialmente hidrolizado.... 55 partes
Resina fenol-furfural..... 45 partes
Hexametilentetramina..... 5 partes
Estearato de cinc 2 partes
Proceso de elaboración según el esquema..... B₁
Temperatura170°C
Presión.....210 Kg/cm²
Tiempo de moldeo..... 8 minutos

N°16

Aserrín de queb. agot.parcialmente hidrolizado....	55 partes
Resina fenol-furfural.....	45 partes
Hexametilentetramina.....	5 partes
Estearato de cinc.....	2 partes
Proceso de elaboración según esquema.....	<u>B₂</u>
Temperatura.....	170°C
Presión.....	210 Kg/cm ²
Tiempo de moldeo.....	5 minutos

El aserrín molido de quebracho agotado es mezclado con 26% de anilina en la forma más homogénea posible, se calienta luego en autoclave giratorio a 7 atmósferas durante tres horas agitando periódicamente, el producto resultante se mezcla con 6% de furfural y esta mezcla se somete a la presión de 210 Kg/cm² y 170°C de temperatura (19)

Se realizaron los siguientes ensayos:

N°17

Aserrín de quebracho agotado.....	72 partes
Anilina.....	28 partes
Furfural.....	8 partes
Estearato de cinc.....	2 partes
Proceso de elaboración según esquema.....	<u>A₂</u>
Tiempo de moldeo.....	8 minutos

N°18

Aserrín de quebracho parcial" hidrolizado.....	72 partes
Anilina..	28 partes
Furfural.....	8 partes
Estearato de cinc.	2 partes
Proceso de elaboración según el esquema.....	B ₂
Presión	210 Kg/cm ²
Temperatura.....	170°C
Tiempo de moldeo.....	8 minutos

El aserrín de quebracho agotado se mezcla con el 16% de una mezcla formada por partes iguales de furfural y anilina, se calienta en autoclave giratorio a 7 atmósferas de presión durante tres horas.-El polvo resultante se moldea a 210 Kg/cm² de presión y 170°C de temperatura.-

Se realizaron los siguientes ensayos:

N° 19

Aserrín de quebracho agotado sin hidrolizar.....	84 partes
Furfural.....	8 partes
Anilina.....	8 partes
Estearato de cinc.....	2 partes
Proceso de elaboración según esquema.....	A ₂
Presión.....	210 Kg/cm ²
Temperatura.....	170°C
Tiempo de moldeo.....	8 minutos

Nº 20

Aserrín de quebracho agotado parcialmente hidrolizado,,84 partes	
Anilina.....	8 partes
Furfural.....	8 partes
Estearato de cinc.....	2 partes
Proceso de elaboración según el esquema.....	B ₂
Presión.....	210 Kg/cm ²
Temperatura.....	170°C
Tiempo de moldeo	8 minutos

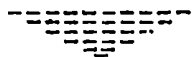
La comparación de los ensayos N^{os}. 1,2,3, y 4 con los ensayos N^{os}. 5,6,7, y 8 indica que el uso del estearato de cinc es útil y conveniente pues evita que el plástico obtenido quede adherido en las paredes del molde.-

El uso de la hexametilentetramina aumenta la velocidad de moldeo; ensayos 9, 10,11,12,13,14,15 y 16.-

El estudio comparado de las técnicas seguidas en los ensayos N^{os}. 1,3,5,7,9,11,13,15 con los ensayos: 2,4,6,8, 10, 12,14 y 16: indican como superiores los procesos en los cuales la mezcla aserrín agotado-resina se somete a un tratamiento con calor previamente al moldeo.-

Con los ensayos N^{os} 3,4,7,8,11,12,15,16,18, y 20, en los cuales se utiliza aserrín de quebracho agotado previamente hidrolizado, hemos obtenido mejores resultados que en los

ensayos N^os. 1,2,5,6,9,10,13,14,17 y 19, donde se utiliza directamente aserrín de quebracho agotado sin hidrolizar.-



BIBLIOGRAFIA

- 1-Virasoro, E. Anales de la Soc.Cient.Arg. 33,151(1942)
- 2-Virasoro, E. Extracción de la lignina del quebracho blanco con éster acetilacético y el fenol.- Anales del Instituto de Investigaciones Científicas y Tecnológicas XII y XIII(1942 y 1943) Santa Fé.-
- 3-Virasoro, E., Propiedades de la lignina extraída con el éster acetilacético.- Idem., idem. (1940 y 1941)
- 4-Virasoro, E. Espectros de absorción de la lignina en el ultravioleta. Idem., idem. (1940 y 1941)
- 5-Longo, R., Estudio sobre la determinación de la lignina.- Buenos Aires (1942) Tesis.-
- 6-Labriola, R., El problema estructural de la lignina.- Chemia XIII, 165(1944)
- 7-Mondelli, A., Contribución a la industrialización de la lignina.- Buenos Aires (1943) Tesis.-
- 8-Corporación Para La Promoción Del Intercambio, S.A. "La Industria Química Argentina". Buenos Aires (1944)
- 9-Rietter, G.J., Seborg, R.M. y Mitchell, R.L. Ind.Eng.Chem. Anal. Ed., 4, 202 (1932)
- 10-Saeman, J.F., Bubl, J.L. y Harris, E.F.- Ind.Eng.Chem. Anal. Ed., 17, 35 (1946)
- 11-A.O.A.C., página 500 , edic.1940.
- 12- Zelniczek, D.R.P. 290656 (1914)
- 13-Ostreyco, R.V. D.R.P. 136792 (1901)
- 14-Ernst, C. y Nicodemus, O. D.R.P. 371691 (1920)
- 15-Mantell, C.L., Industrial Carbon. New York (1946)

- 16- Dearle, D.A. Plastic Molding.- 1946.-
- 17- D'Allelio, G.F.- Experimental Plastics and Synthetic Resins.
pág. 25-27.- New York 1946.-
- 18- D'Allelio, G.F.- idem. Pág. 29.-
- 19- Wilcox, O.W. Sugar 36,20 (1941)
- 20- Cross, W.F. Industria y Química 5,1 (1943)
- 21- Avonovsky y Clark, Inter Sugar J. 43,371 (1941), ver Cross
(cita N°20)

- CONCLUSIONES -

1-La lignina, material cuyo destino y usos industriales es promisorio en el campo de los plásticos y adhesivos encuentra en el aserrín de quebracho agotado una fuente importante de obtención por su alto rendimiento (30%) y bajo costo.-

2-La valoración de la lignina mediante el método de Richter, Seborg y Mitchell y el método modificado por nosotros dan resultados concordantes.-

3-^{DE LIGNINA} No hay diferencia entre el contenido del aserrín agotado del quebracho colorado chaqueño (Schinopsis Balansae) y el del quebracho colorado santiagueño (Schinopsis Lorentzii).-

4-Los porcentajes de los azúcares reductores totales y de los azúcares fermentescibles obtenidos por hidrólisis ácida del aserrín agotado, por el método indicado por Saeman, Bubl y Harris, son bajos.-

5-La preparación de carbón activado en una sola etapa (carbonizar y activar a un mismo tiempo) ha dado resultados pocos satisfactorios; son superiores los que hemos obtenido en dos etapas: primero carbonizar y luego ac-

tivar

6-Los carbones activos elaborados con aserrín agotado tienen mayor poder decolorante, con respecto al azul de metileno, que los elaborados con la lignina del mismo.-

7-Los carbones activados utilizando ácido fosfórico tienen mayor poder decolorante que los obtenidos con cloruro de cinc, estos son a su vez superiores a los activados mediante la acción del vapor de agua recalentado.-

8-En la elaboración de plásticos hemos constatado mejores resultados cuando empleamos aserrín de quebracho agotado parcialmente hidrolizado con ácido sulfúrico diluido y caliente.-

9-Los pelvos moldeables resultantes de las distintas mezclas aserrín-resinas son superiores cuando estas mezclas se someten durante media hora a 120°C previamente al proceso de moldeo.-

10-El aserrín agotado constituye un excelente material para ser utilizado en la elaboración de plásticos, especialmente con resinas fenol-formaldehído y fenol-furfural.-

TOMÁS RIQUÉ



INDICE

LIGNINA

CAPITULO I

El quebracho.....	1
Fabricación del extracto.....	4
El aserrín de quebracho agotado.....	6
Bibliografía.....	7

CAPITULO II

La lignina.....	8
Función de la lignina en la planta.....	9
Obtención industrial y en el laboratorio.....	9
Método adoptado para la valoración de la lignina.....	12
Algunas consideraciones sobre la estructura química de la lignina.....	13
Bibliografía.....	15

CAPITULO III

Hidrólisis y sacarificación de las maderas.....	21
Procesos industriales.....	23
Bibliografía.....	28

CAPITULO IV

Carbones activados.....	29
Adsorción de gases y vapores por carbón activado (tabla).....	31
Aplicaciones de los carbones activados (tabla).....	32
Bibliografía.....	34

CAPITULO V

Plásticos a base de materiales lignocelulósicos.....	35
El procedimiento masonite y el meadol.....	37
Bibliografía.....	40

CAPITULO VI

PARTE EXPERIMENTAL- Gráfico.....	42
1- Valoración de la lignina.....	43
Método de Rietter, Seberg y Mitchell.....	44
Método modificado.....	45
Resultados Experimentales.....	46
2- Hidrólisis y sacarificación del aserrín de quebracho agotado.....	47
Método de Munson y Walker.....	48

FOYNA

Resultados Experimentales.....	49
3- Obtención de carbones decolorantes.....	51
método de carbonización.....	52
Activación con cloruro de cinc.....	52
Activación con vapor de agua sobrecalentado.....	53
Activación con ácido fosfórico.....	54
Ensayos del poder decolorante.....	55
Cuadro	56
4- Elaboración de plásticos utilizando aserrín de que- bracho agotado.....	58
Resina fenol-formaldehido.....	59
Ensayos realizados.....	61
Resina fenol-furfural.....	64
Ensayos realizados.....	64
Bibliografía.....	71
Conclusiones.....	73