

U  
39

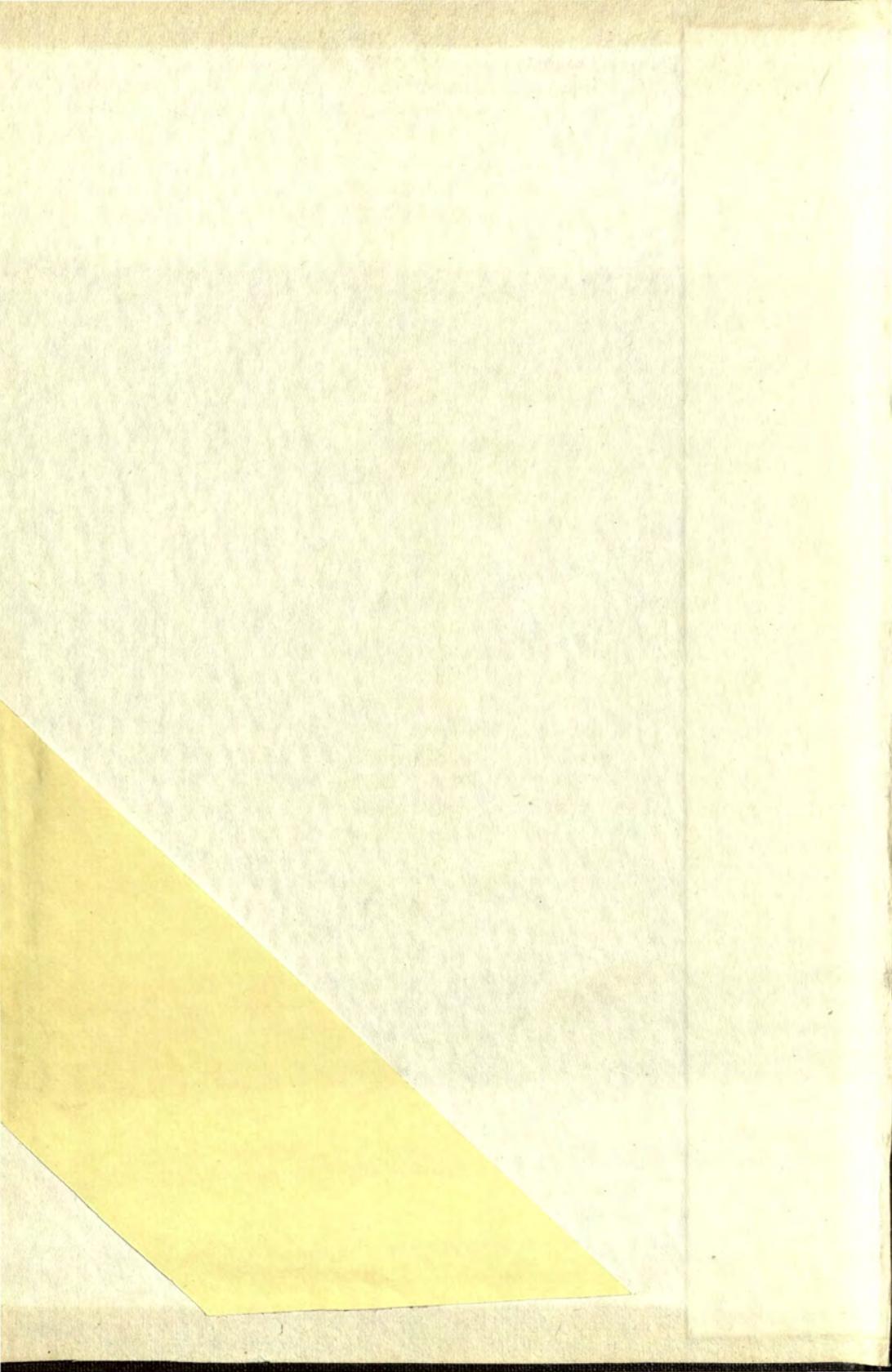
**UNAM**



**37**

**TESIS-BCCT**

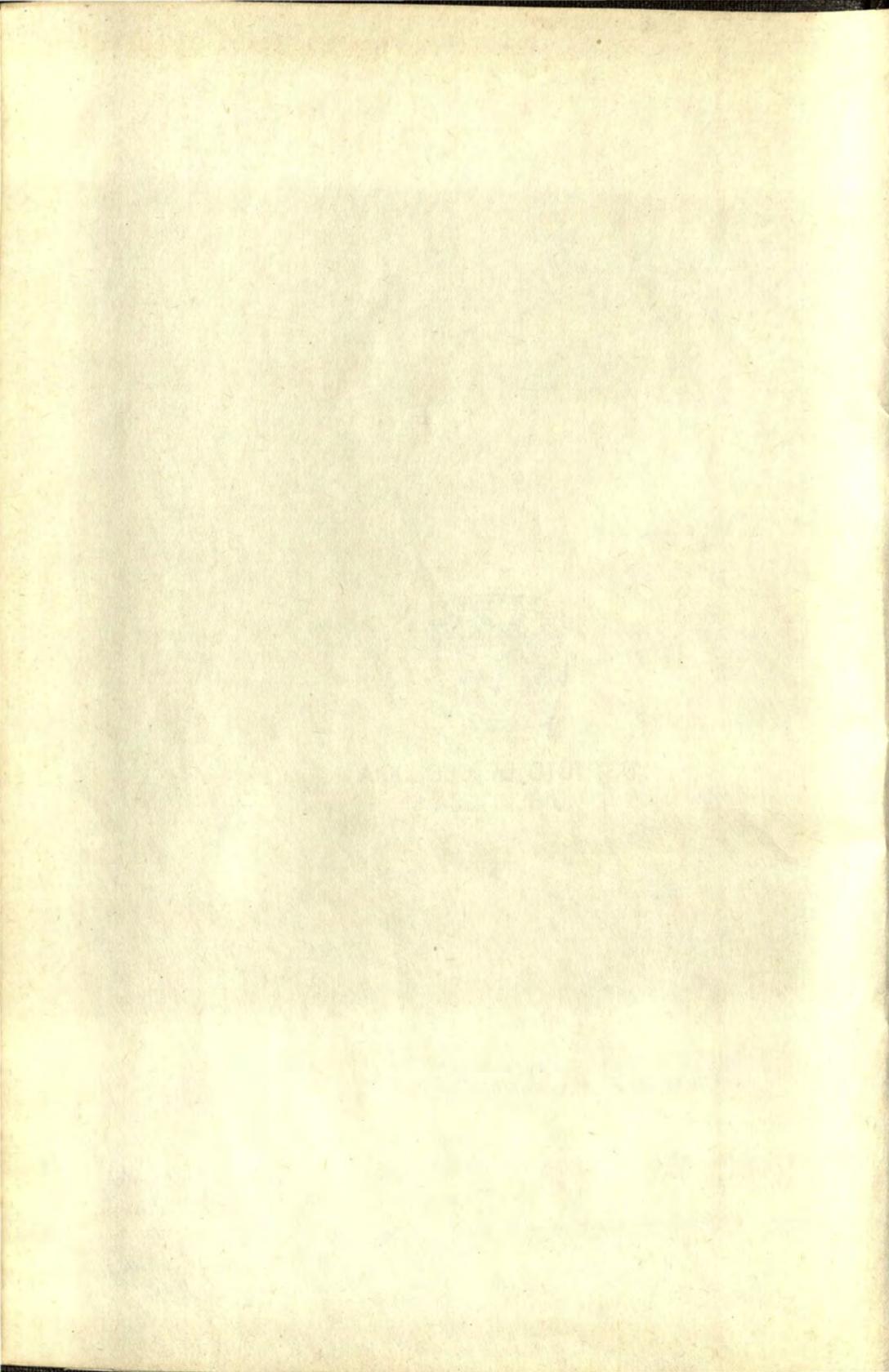
T-37





INSTITUTO DE GEOLOGIA  
BIBLIOTECA

T-68 ejemplar 1  
37



1

José Francisco Guzmán M.

Lejías Residuales  
de la Celulosa al Sulfito



390  
7498

MEXICO, D. F.

1939

CLASIF. ....  
ADQUIS. ....  
FECHA .....  
PROCED. ....

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO  
FACULTAD DE QUIMICA

**Lejías Residuales  
de la Celulosa al Sulfito**

**TESIS**

QUE PRESENTA EL ALUMNO

**José Francisco Guzmán M.**

PARA SU EXAMEN PROFESIONAL DE

**Química**

MEXICO, D. F.

1939



37

890  
Guq

Con inmensa gratitud y cariño, a mi  
Padre, el señor

**José Ma. Guzmán**

de quien siempre he recibido un ejem-  
plo que ha normado mi vida.

A mi Madre, la señora

**Clara Muñoz de Guzmán**

con profunda adoración y ternura, y mi  
agradecimiento por su abnegación.

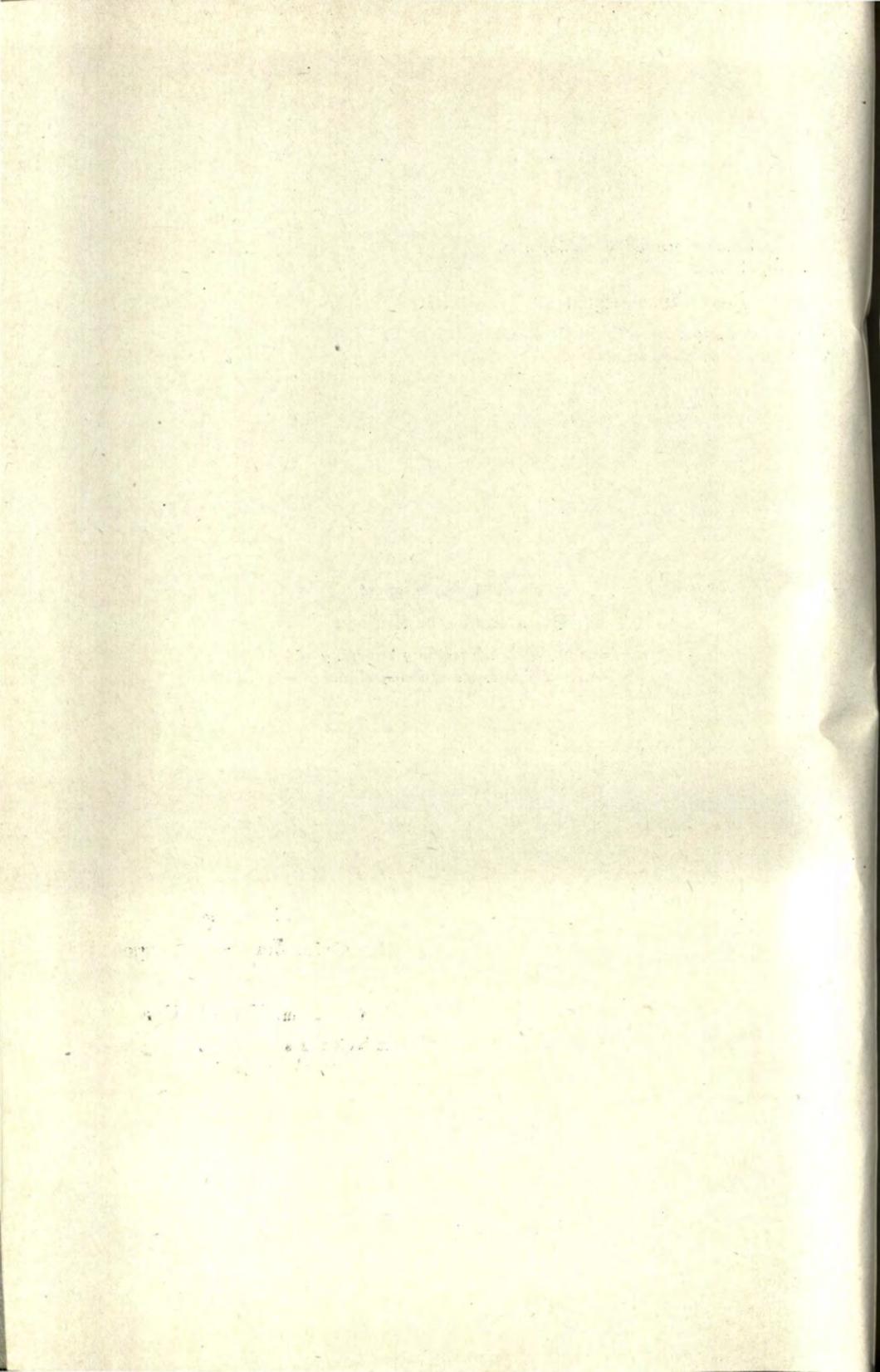
A los señores

Ing. Quím. **José Ma. Campos**

e

Ing. Quím. **Ernesto Ríos**

agradeciendo sus enseñanzas y valiosa  
ayuda en este trabajo.



# **PROGRAMA**

## **CAPITULO PRIMERO**

### **Generalidades**

- I Preparación de la celulosa en la Industria del Papel.
- II La lejía sulfúrica como subproducto de la Industria del Papel.
- III Composición química de la lejía.
- IV Propiedades y aplicaciones.

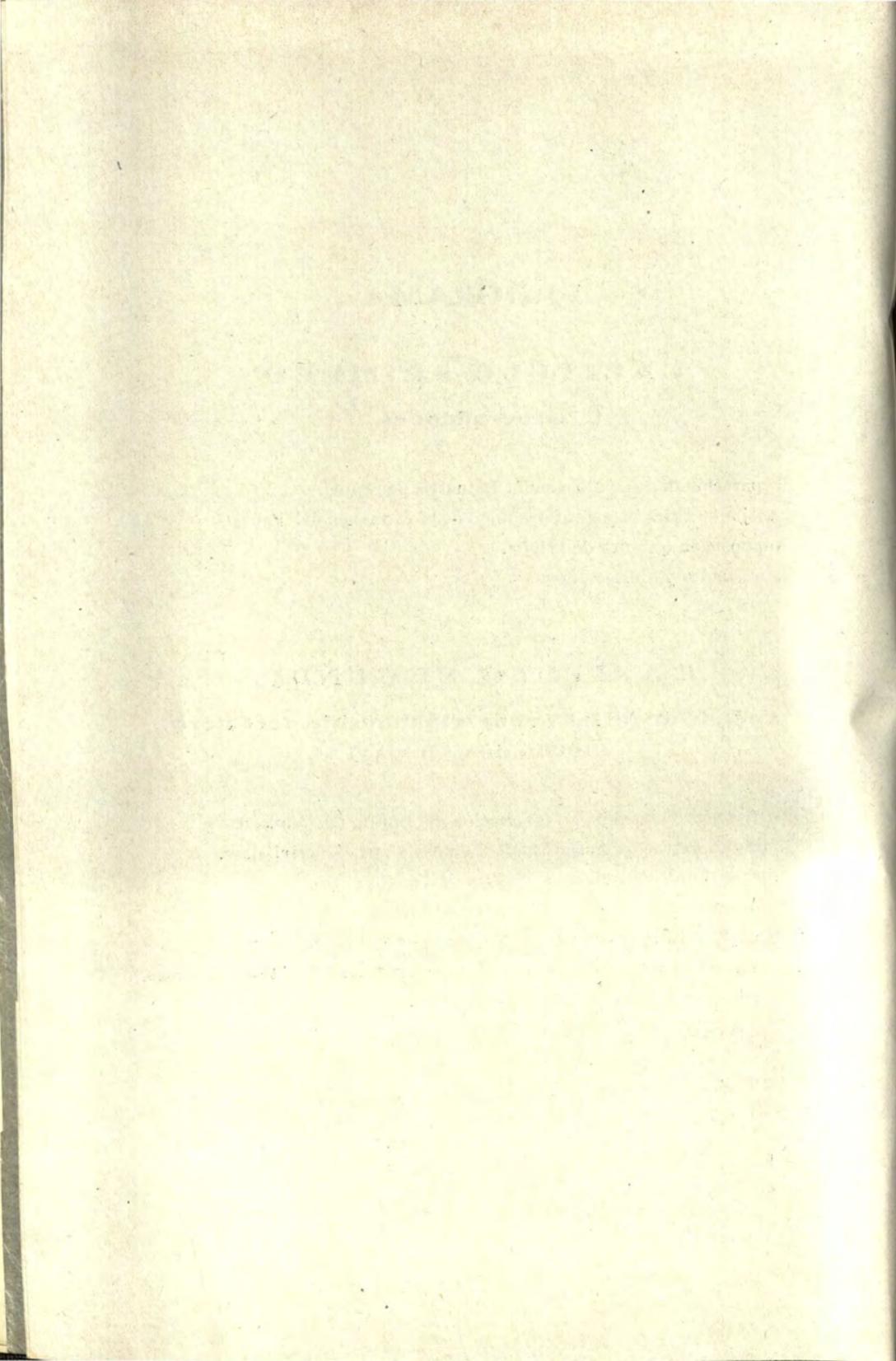
## **CAPITULO SEGUNDO**

### **Aplicación de las Lejías a la Industria del Cuero (Sulfito de Celulosa)**

- I Purificación de las lejías o fabricación del Sulfito de Celulosa.
- II Diferentes extractos de Sulfito de Celulosa y sus características.
- III Experimentos de curtido con Sulfito de Celulosa.
- IV Sus propiedades aplicables al curtido de pieles.
- V Influencia del pH en los licores de Sulfito de Celulosa.
- VI Absorción por el cuero de compuestos de Azufre, del Sulfito de Celulosa.
- VII Análisis del extracto de Sulfito de Celulosa.

**CONCLUSIONES.**

**BIBLIOGRAFIA.**

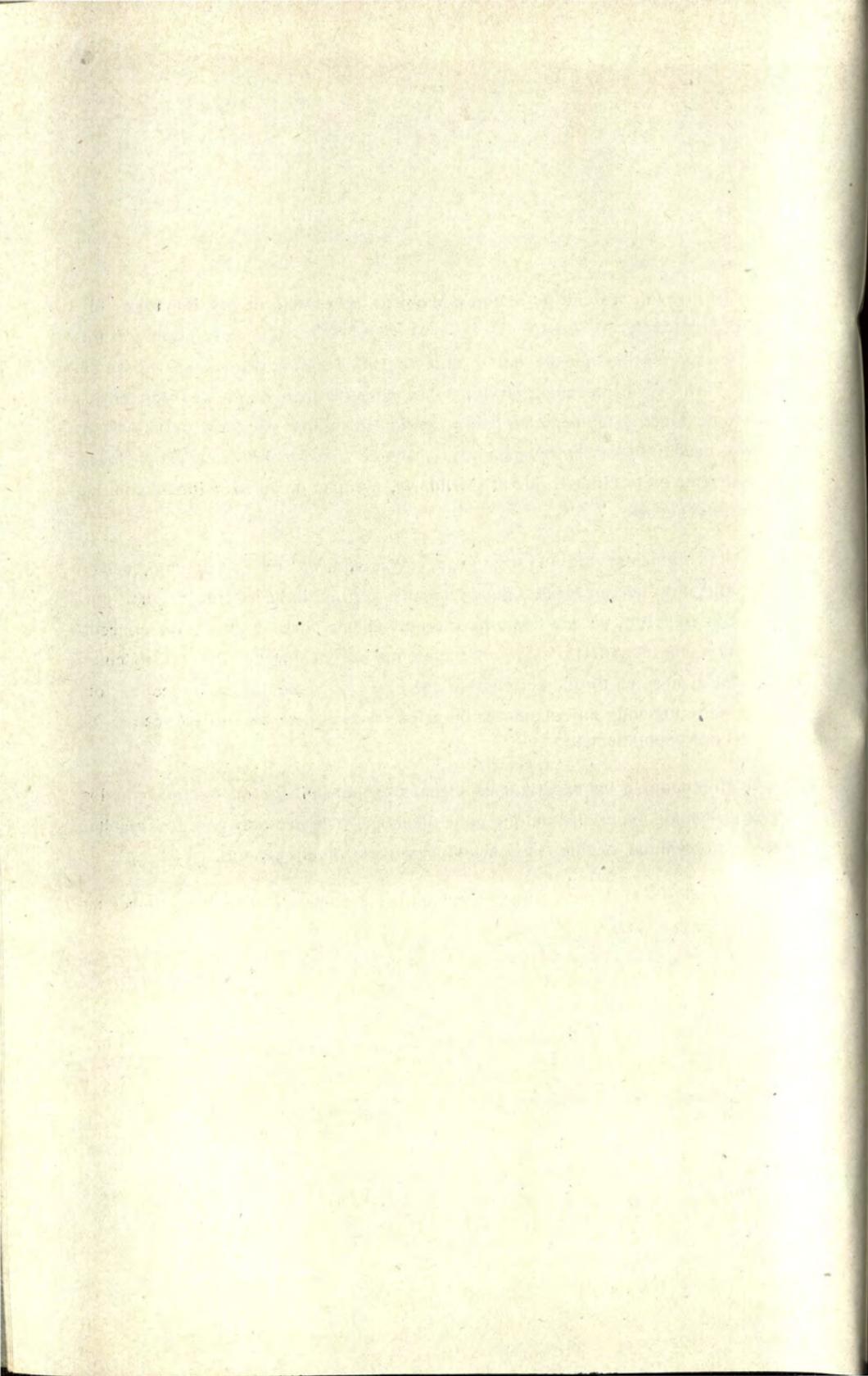


El presente trabajo ha tenido por objeto, un estudio de las llamadas "LEJIAS RESIDUALES DE LA CELULOSA AL SULFITO," de acuerdo con los trabajos y experiencias que se han hecho con ellas en los principales países del mundo. Anteriormente, estos productos se consideraban como desecho en las fábricas de papel, y últimamente han adquirido gran importancia en diversas industrias, encontrándoseles aplicaciones varias de acuerdo con sus propiedades, especialmente en la Industria de la Curtiduría, a causa de su semejanza con los curtientes vegetales.

Las siguientes páginas tratan casi exclusivamente de este asunto, debido a que considero que en México puede llegar a ser una industria de regular porvenir. Sin embargo, ya que hasta hace relativamente pocos años se ha concedido importancia industrial a estos productos, me he encontrado con las dificultades subsecuentes, en lo que se refiere a literatura y elementos de investigación. Por lo tanto, tomando en consideración estas razones, este trabajo adolece de los defectos correspondientes.

En cuanto a las experiencias efectuadas por mí. fueron hechas con los pocos elementos materiales de que pude disponer, y de acuerdo con los resultados así obtenidos, deduje las conclusiones que al final expongo.

Suplico al H. Jurado tenga en cuenta las razones antedichas al hacer su juicio sobre esta Tesis.



## CAPITULO PRIMERO

### Generalidades

#### I.—PREPARACION DE LA CELULOSA EN LA INDUSTRIA DEL PAPEL

En la obtención de la celulosa de madera para la fabricación del Papel, se emplean generalmente procedimientos mecánicos y químicos; el procedimiento mecánico es muy poco usado, y libra la celulosa o "pasta mecánica" de madera; el procedimiento químico es el más usado y el que da mejores resultados, obteniéndose con él la celulosa o "pasta química" de madera, que está formada por la materia fibrosa obtenida por cocción de la madera, con productos químicos bajo presión, y que consiste esencialmente en los componentes de la celulosa de la materia prima empleada.

La fabricación industrial, por el procedimiento químico, se realiza ya por medio de álcalis, ya por medio de sustancias ácidas.

El procedimiento alcalino consiste esencialmente en tratar la madera por NaOH, y pueden recogerse por destilación del licor negro, metanol, acetona, aldehídos, aceites fenólicos, aminas, etc., pero la necesidad de recuperación del carbonato de sodio, para tratarlo (caustificarlo) después por la cal y hacer entrar de nuevo el álcali en el ciclo de cocción, disminuye mucho la importancia de esos subproductos.

Describiré solamente el procedimiento ácido, al sulfito, que es el que me interesa.

#### FABRICACION DE LA CELULOSA AL SULFITO

En 1874 Ekman obtuvo celulosa al sulfito en grande escala en Bergvik, Suecia. Independientemente de este investigador, MITSCHERLICH desarrolló el procedimiento al sulfito en 1878, en Hannöversch-Münden. La introducción de la fabricación de la celulosa al sulfito se debe a Dahl en Danzig y data de 1884. Se debe a Ritter y Kellner de Podgora (1885), una simplificación de gran importancia bajo mu-

chos aspectos, especialmente la aceleración del procedimiento de cocción.

Para el tratamiento de la madera por el procedimiento al sulfito, en la Industria se usa exclusivamente el  $\text{SO}_2$ , combinado con cal, magnesio y sosa, aprovechando el carbonato de cal cristalizado (Calcita) o el carbonato doble de Mg y Ca (Dolomita); cuando se usa esta última, el licor contiene en solución sulfitos ácidos de Ca y Mg. Para la cocción se emplean líquidos que, además del anhídrido sulfuroso libre, contienen sulfitos, insolubles de por sí, de cal o de magnesio, y (raramente) sulfito de sodio fácilmente soluble.

**Preparación de la madera.**—Para disolver la materia incrustante, es necesaria una trituración bastante avanzada de la madera. Las astillas empleadas en la fabricación tiene nunos 2 o 3 cm. de longitud, 1 o 2 cm. de anchura, y 1 cm. de espesor. Con las piezas mayores, el intercambio osmótico a través de las membranas celulares debe ser de excesiva duración: en un trozo de madera demasiado grueso tratado a presión con la lejía, las partes exteriores están ya completamente libres de incrustante cuando la disolución de la lignina del núcleo de la pieza comienza solamente. La celulosa puesta en libertad en las capas exteriores queda expuesta a la acción de la lejía y es disuelta en parte. Por la misma razón también es ventajoso que las piezas tengan tamaños lo más semejante que sea posible, lo que se logra por medio de astilladura en vez de usar sierras, pues el serrín, producto obtenido al aserrar, representa una pérdida de madera. Las astillas deben privarse de la corteza, operación que acarrea una pérdida de madera (12-18%), ya que las partículas de corteza que quedan adheridas a las astillas, en el procedimiento ácido, no son destruídas, e impurifican la celulosa resultante. Para obtener las astillas, hay máquinas de astillar especiales, en las cuales los troncos se someten en dirección oblicua a la acción de cuchillas montadas sobre un disco que gira rápidamente. Las astillas se Trituran todavía más en molinos desintegradores, se libran de ramas y grandes trozos en cribas de tambor y se llevan a los recipientes de cocción por medio de elevadores o cestas transportadoras. Para el tratamiento de la madera por el procedimiento ácido, existe una limitación por lo que se refiere al tipo de madera, y es que las clases resinosas no se pueden tratar por el procedimiento al sulfito, pues la resina, impurificaría la celulosa resultante. Así no es posible trabajar el corazón de la madera de pino, mientras que puede trabajarse la albura del mismo, pobre en resina, dejado largo tiempo en reposo. Las principales maderas utilizadas son los abetos y el álamo temblón. En Alemania, sin embargo, utilizan la madera de pino, que contiene 52% de celulosa, 31.8% de lignina, 14% de carbohidratos solubles en sulfito, y 2.2% de otras materias, como resinas, taninos, aceites, proteínas.

**Preparación de la lejía para el tratamiento de la madera.**—La lejía necesaria para el tratamiento, se prepara en torres especiales de madera muy altas, generalmente revestidas de plomo y llenas de piedra calcárea o dolomítica, sobre la cual se hace actuar el anhídrido sulfuroso, rociando la piedra con agua.

El anhídrido sulfuroso se obtiene con pirita que contenga un 50% de azufre, en hornos de pirita mecánicos, por tostación a unos 700°. Los gases obtenidos así tienen 8-12 volúmenes por ciento de SO<sub>2</sub>. Puede emplearse también azufre, quemado en hornos de construcción especial, en lugar de pirita, obteniéndose así gases algo más ricos (hasta con 14 a 16% de SO<sub>2</sub>). En la combustión del azufre se presentan ciertas dificultades por la facilidad con que se sublima, lo cual es nocivo para las lejías de cocción.

Los gases que salen del horno se enfrían lo más rápidamente posible, para evitar la formación de anhídrido sulfúrico, y experimentan además una eliminación completa del polvo. Para expulsar el polvo y el SO<sub>3</sub>, sirve un lavado con agua a unos 50°. Los gases enfriados a 15-25°, se introducen por la parte interior de las torres; en la parte más alta de la torre hay un recipiente de agua con un rociador que hace caer el agua en forma de fina lluvia sobre la piedra caliza o dolomítica, recogiéndose, en el fondo de la torre, la solución de bisulfito, que pasa después a cubas de reserva; por la parte superior son evacuados los gases de la tostación. La carga de piedra consumida poco a poco se completa de vez en cuando a medida que se va hundiendo.

La lejía que fluye de la torre tiene una densidad de 4 a 4.5° Bé. correspondientes a 2.4-2.9% de ácido sulfuroso total (unos 30 gms. de SO<sub>2</sub> por litro, del cual se halla aproximadamente  $\frac{1}{3}$  combinado con la cal).

Además de la preparación de la lejía en torres, con pirita o azufre, se realiza también la preparación en cubas. La lechada de cal fluye por una serie de cubas escalonadas superpuestas, y el SO<sub>2</sub> es impelido o absorbido en dirección opuesta.

En los recipientes de reserva o en aparatos especiales se refuerza el contenido del ácido sulfuroso de la lejía de las torres, por medio de los líquidos condensados o de los gases procedentes de los recipientes de cocción que son evacuados durante o al final del proceso. Estos gases de la cocción deben librarse lo mejor posible de las incrustaciones arrastradas fácilmente con la espuma; entre otros productos contienen ácido fórmico, ácido acético, furfurool y cimol, producto este último que se origina en el proceso de cocción con la trementina contenida en las maderas resinosas. Ordinariamente se mezclan aproximadamente  $\frac{1}{3}$  de lejía recuperada (lejía del gas) con  $\frac{2}{3}$  de lejía de las torres. Los recipientes en que se almacenan las lejías de cocción deben preservarse del exceso del aire, a fin de evitar la oxida-

ción que convertiría el ácido sulfuroso en sulfúrico, o el sulfito de calcio en yeso. La mayor parte de las veces basta la capa de cimol que sobrenada, para preservar del contacto del aire.

Las lejías listas para la cocción por el procedimiento de Mitscherlich contienen unos 2.8% de ácido sulfuroso total, 1.7% de ácido sulfuroso libre, y 1% de cal cáustica. En el procedimiento de Ritter-Kellner, se emplean lejías con un contenido todavía más elevado de ácido sulfuroso: contienen 4 a 5% de ácido sulfuroso total, y también sólo 1% de cal cáustica, lo cual corresponde a 1.2% de ácido sulfuroso combinado, y 2.8 a 3.8% de ácido sulfuroso libre.

**Tratamiento de la madera.**—La madera ya preparada se trata en caliente a presión, (135-145° C., o sea 3.5 a 5.5 atmósferas, según el procedimiento empleado) en grandes autoclaves revestidas interiormente de cemento o de ladrillo, en la solución de bisulfito de calcio,  $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ , o bisulfito de magnesio,  $\text{Mg}(\text{HSO}_3)_2$  obtenida como ya expliqué, que disuelve las materias incrustantes y no ataca la celulosa; el líquido se hace circular por el interior del hervidor mediante un inyector o una espita superior.

La cocción de la madera en astillas, se realiza en hervidores especiales o cámaras de cocción, horizontales (sistema de Mitscherlich) o verticales (sistema de Ritter-Kellner), de 200 a 300 m<sup>3</sup> de capacidad. Estas cámaras, deben resistir la presión y la acción del  $\text{SO}_2$ , siendo de gruesa chapa de hierro remachada, que antiguamente se revestía interiormente de chapas de plomo de gran espesor para resistir la acción del  $\text{SO}_2$ ; ahora se prefiere un revestimiento interno de ladrillos resistentes a los ácidos, o de un cemento especial. Todos los accesorios del aparato se fabrican con material emplomado o con bronce pobre en zinc. Si debe obtenerse celulosa lo más resistente y flexible, semejante a las fibras de lino pero que con frecuencia se blanquean con dificultad, por el procedimiento de Mitscherlich, el aparato debe estar provisto de un serpentín de plomo endurecido o de cobre, para realizar la calefacción indirecta. Si debe obtenerse celulosa blanqueable casi siempre con facilidad, de fibras semejantes al algodón, por el procedimiento de Ritter-Kellner, se calienta con vapor directo, por lo cual se trabaja con una dilución creciente del líquido de cocción. Con frecuencia se emplea una reunión de ambos sistemas.

En el procedimiento de Mitscherlich, antes de llenar de lejía las cámaras de cocción, se somete la madera a la acción de una corriente de vapor durante algunas horas, y al final a una presión de algunas atmósferas, a fin de expulsar el aire, lo mejor posible, de los poros de la madera. Si al terminar el tratamiento con vapor, se impele lejía fría en el aparato, se facilita la impregnación de las piezas de madera.

Para la cocción, la madera se cubre completamente con lejía, se atornilla la cubierta y se calienta con vapor directo o indirecto, al prin-

cipio con la válvula abierta, al fin de dejar salir el aire. Cuando el aire ha sido expulsado y se llega a la temperatura de 108° se deja casi siempre en reposo durante algunas horas, con lo cual se puede verificar la impregnación completa, bajo una presión de 2 a 3 atmósferas. A continuación se calienta a temperaturas comprendidas entre 135 y 145°. En el procedimiento de Mitscherlich basta la cocción a la temperatura máxima de 135° y a una presión de 3.5 a 4.5 atmósferas. En el procedimiento de Ritter-Kellner la temperatura de cocción es de 135 a 145° y a la presión de 4.5 a 5.5 atmósferas. Ambos procedimientos de cocción tienen diferencias muy notables por lo que se refiere a su duración, siendo de 18 a 35 horas en el primero y de 10 a 20 en el último. A fin de mantener la presión propuesta durante la cocción, con frecuencia debe darse salida a los gases, que se emplean para mejorar las lejías de las torres. Cuando la cocción ha terminado, la presión se disminuye o suprime totalmente y se descarga el aparato por una abertura inferior.

El final de la cocción puede reconocerse por el aspecto de la lejía de la cual se saca una muestra por una espita de prueba, por su olor, viscosidad, por el contenido de anhídrido sulfuroso libre determinado por valoración, o por la disminución lenta de la cantidad de precipitado obtenido por precipitación con amoníaco (sulfito cálcico); esta prueba de precipitación se verifica en un tubo de vidrio graduado. Se trata la lejía con amoníaco y cuando el precipitado ocupa 1/16 del volumen del líquido, se deja de calentar, y cuando al tomar otra muestra el precipitado formado es de 1/32 del volumen del líquido tomado, la operación se da por terminada.

La tabla siguiente muestra las condiciones "standard" de la cocción de la madera por varios métodos.

	Mitscherlich	Ritter-Kellner	Americano
Tiempo de cocción en horas.....	18-35	10-18	6-10
Temperatura, °C .....	125-135	135-145	145-160
Presión, atmósferas .....	3.5-4.5	4.5-5.5	5.0-6.0
SO <sub>2</sub> en los licores % .....	2.5-3.5	3.0-4.5	4.5-6.5

El material cocido se desfibra, se limpia y se lava en máquinas especiales. La celulosa bien lavada se somete a la acción de las máquinas deshidratadoras, donde se deseca total o parcialmente.

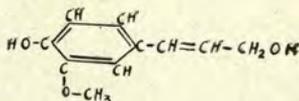
Según el grado de disgregación realizado por el proceso de cocción, el rendimiento en celulosa asciende a un 37-50% del peso de la madera.

Para la fabricación del Papel, la celulosa así obtenida se somete

α otras operaciones de acabado, que no describo por estar fuera de mi tema.

## II.—LA LEJIA SULFITICA COMO SUBPRODUCTO DE LA INDUSTRIA DEL PAPEL.

En la digestión de la madera por el procedimiento ya descrito, la celulosa queda en forma insoluble, usándose como "pulpa del papel", y los sulfitos reaccionan con la materia incrustante de la madera, solubilizándola. Esta materia incrustante, es decir, la lignina, reacciona con los sulfitos, adicionando  $\text{SO}_2$ , para formar ácidos ligninsulfónicos, de constitución poco conocida debido a la constitución poco conocida de la lignina. Como se verá adelante, se supone que estos ácidos son productos de condensación del alcohol coniferílico.



prestándose a la sulfonación debido al núcleo aromático. Como reacción secundaria, el licor sulfuroso determina una hidrólisis de los polisacáridos, dando azúcares solubles, y otras materias orgánicas se combinan también con el licor de sulfito, permaneciendo así en solución.

Todos estos compuestos solubles constituyen el desperdicio de los licores de sulfito, o las llamadas "LEJIAS SULFITICAS RESIDUALES", obteniéndose, por un tonelada de madera, 8 m<sup>3</sup> de lejía por el procedimiento Mitscherlich, y por el procedimiento Ritter-Kellner, α causa de la dilución por el agua de condensación, unos 10 m<sup>3</sup>, teniendo una densidad que varía entre 6 y 10° Bé. Debido precisamente a la abundancia de estas lejías residuales se las ha sometido a numerosos estudios en los últimos 20 años. Es preciso, sin duda, buscar la causa de la abundancia de estos productos, que en la cocción de la madera superan en cantidad a la celulosa propiamente dicha: la pulpa obtenida representa un poco menos del 50% de la madera seca, mientras que la otra mitad pasa en solución a las lejías.

Si en algunas Industrias, principalmente la de los Extractos Curtientes, la celulosa constituye el desecho, siendo los productos de extracción la materia principal, en la fabricación de las pastas de papel, las materias orgánicas puestas en solución no tienen importancia, al grado de que antes que se les conociera bien sus propiedades, se desperdiciaban por completo.

### III.—COMPOSICION QUIMICA DE LA LEJIA

La lejía bruta, sin dilución, contiene generalmente 12% de materia orgánica, constituida por lignina, hidratos de carbono (1-1/2%), 82% de agua, y 6% de materia inorgánica, constituida por azufre, sales de calcio, magnesio, fierro y algunas veces manganeso y aluminio, en proporciones variables según el método especial usado en la fabricación de la celulosa. Los porcentajes dados no pueden darse como fijos, pues varían con la concentración de la lejía y con el procedimiento empleado en la fabricación de la celulosa.

De los componentes de la lejía, los más importantes y que tienen mayor aplicación industrial son: los hidratos de carbono, azúcares cuyas 3/4 partes son fermentescibles, y la lignina, en forma de ácidos ligninsulfónicos.

#### HIDRATOS DE CARBONO

Las maderas empleadas en la fabricación de la celulosa, pino, abeto, álamo temblón, abedul, etc., están constituidas por 14-16% de hidratos de carbono, que en su mayor parte contienen azúcares fermentescibles. (Este porcentaje no incluye la celulosa).

Según Klason, las aguas residuales correspondientes a una tonelada de celulosa completamente seca, si el rendimiento en ésta se calcula en 45%, contienen 1,380 Kgs. de componentes sólidos, de los cuales son 311 Kgs. de hidratos de carbono. Los hidratos de carbono no proceden de la celulosa de la madera, aunque alguna vez por excepción (por haberse elevado demasiado la temperatura de cocción o por cualquier otra causa) puede ocurrir que una pequeña parte de la celulosa se hidrolice. Tampoco son las sustancias lignínicas el origen de los azúcares. La totalidad de los hidratos de carbono existentes, fuera de la celulosa, que Klason llama "Lignosanas"; debe proporcionar azúcar apto para la fermentación; sin embargo, esta observación es dudosa.

Los azúcares fermentescibles (Hexosas) forman el 14% de la celulosa, y las no fermentescibles (Pentosanos), un 13%. Las hexosas consisten en manosa, galactosa, dextrosa y fructosa. Existen grandes diferencias acerca de sus propiedades; relativas, entre los resultados de los diferentes investigadores, como se ve en la tabla siguiente:

% total de azúcares, según:

	Hägglund	Krause	Klason
Pentosas.....	30	29	26.9
Manosa.....	43	32	15.6
Galactosa.....	2.6	0.7	8.1
Fructosa.....	2.8	16.6	—
Glucosa.....	—	—	49.4
Indeterminado .....	21.6	21.7	—

Aun si se consideran las grandes dificultades que ofrece la determinación cuantitativa de cada clase de azúcar, no pueden atribuirse estas notables diferencias a descuido en los análisis. Tal vez las lignosanas son también de diferente composición cualitativa y cuantitativa.

La cantidad de azúcares fermentescibles depende en alto grado de la composición del líquido con que se trabaja y de la manera de realizar la cocción. Las pentosanas no fermentescibles se disuelven primeramente durante la cocción, y luego siguen las hexosas al elevarse la temperatura. Cuanto más elevada es la temperatura del ácido sulfuroso en la lejía de cocción, tanto más rápidamente se disuelven los azúcares, pero también se descomponen más rápidamente. En general la cocción es también tanto más rápida cuanto mayor es la cantidad de  $\text{SO}_2$  libre contenido. Ocurre a menudo que la cocción queda terminada precisamente en el momento en que se ha formado el máximo de azúcares.

La cantidad presente de azúcares fermentescibles en las lejías sulfíticas residuales, ha hecho que se estudien sus propiedades fermentescibles para aplicarlas a la fabricación de alcohol etílico. Más adelante trataré, de una manera breve, la obtención de este alcohol por fermentación de estos azúcares.

### SULFOLIGNINA O ACIDO LIGNINSULFONICO

La sulfolignina o ácido ligninsulfónico es el componente de mayor importancia de las lejías sulfíticas residuales, pues es el que se encuentra en mayor proporción y el que tiene mayor aplicación industrial, mayor aún que la de los hidratos de carbono.

La composición de los ácidos ligninsulfónicos no está bien determinada todavía, debido a la constitución aún poco conocida de la lignina, y todo lo que se conoce hasta hoy a este respecto está basado en teorías, unas más, otras menos acertadas. Para comprender bien la constitución de estos ácidos, he creído conveniente hablar antes un poco sobre la composición y estructura de la lignina.

**Composición de la Lignina.**—Se puede calcular una fórmula elemental de la lignina, partiendo de los valores dados por el análisis de la celulosa y de la madera, y además de la lignina separada por el ácido ligninsulfónico. Para la lignina, por ejemplo, se ha indicado 55.6% de C, 5.8% de H, 38.6% de  $\text{O}_2$ . Como que deben admitirse diversas ligninas para las diversas clases de madera, y apenas se encuentra una materia definida, se encuentran también números muy diversos, por ejemplo: 66.08% de C y 4.97% de H, y valores todavía más elevados, por ejemplo: 68.75% de C. Partiendo de estos datos, se han calculado fórmulas para la lignina, como por ejemplo:  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_{11}$ ,  $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_{21}$  y otras más.

Es característico para la lignina la presencia de grupos metílicos o metoxílicos, de los cuales se encuentran por lo menos 4 en la molécula. Por medio del HI, se puede separar el metilo. El número de metilos o metoxilos encontrado para las materias vegetales lignificadas, dan una idea del grado de lignificación, siendo ésta más avanzada, mientras más metilo contiene y así, la celulosa del algodón, tipo del concepto de "celulosa", está exenta completamente de metilo, mientras que la madera de pino da 2.25%.

Sobre la naturaleza, por lo menos en parte, aromática de la lignina, se mencionan los resultados obtenidos por Hochfelder, de la fusión con álcalis de la sustancia lignínica aislada por medio del fenol. Junto con los ácidos orgánicos (Fórmico, acético, butírico), en la proporción de 24%, pueden determinarse 6% de fenol, casi otro tanto de ácido salicílico, y ácido p-oxibenzoico, 2% de ácido protocatéquico y 6% de fenoles elevados.

M. Phillips sujetó el residuo seco de estas lejiás a la destilación seca, en una atmósfera reducida de CO<sub>2</sub>, a una temperatura máxima de 400° C., y encontró los siguientes resultados, representando el promedio de 10 experimentos (calculados sobre el material secado en estufa):

Destilado acuoso, 11.3%.

Destilado aceitoso, 1.5%, (30.0 y 2.0% respectivamente calculado sobre las cenizas y el material libre de azufre).

Residuo carbonizado, 55.0%.

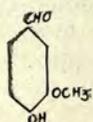
Gas, 21.2% (por diferencia).

El destilado acuoso contenía ácido acético, acetona y metanol. El rendimiento de estos tres compuestos (calculados sobre el material destilado seco), es, 1.19, 0.046 y 0.35%, respectivamente. Calculados sobre el material en cenizas y libre de azufre, los rendimientos son: 1.61, 0.062 y 0.48% respectivamente. El destilado aceitoso fue extraído sucesivamente con bicarbonato de sodio, 5% y 5% de hidróxido de sodio (en soluciones). En el extracto del bicarbonato, se identificó ácido acético. En el extracto de NaOH, se identificaron Guayacol y Siringol (1-N-Propil-3-Metoxi-4-hidroxibenceno). La fracción del aceite que quedó después de la extracción de NaOH y NaHCO<sub>3</sub> se destiló al vapor, y se obtuvo un aceite que consistía en una mezcla de compuestos que contenían azufre. Esta mezcla no contenía compuestos definidos.

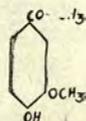
F. Leger y H. Hibbert, han hecho un estudio muy interesante sobre la lignina y sus compuestos relativos, considerando estos como un producto de degradación de la lignina:

Se ha demostrado que el tratamiento de los licores al sulfito de desperdicio de la "pulpa del papel", preparada de mezcla de maderas suaves (principalmente abeto y bálsamo) da una mezcla de varias

substancias fenólicas, de las que se separan 7% de vainillina y 0.30-0.35% de acetovainillina sobre la lignina presente.

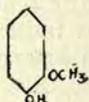


VAINILLINA

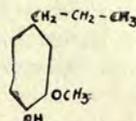


ACETOVAINILLINA

En vista de que los radicales del Guayacol y del Siringol forman



GUAYACOL



SIRINGOL

parte de la estructura de la lignina, según lo han demostrado recientemente M. Phillips y otros, por extracción con sosa como se explicó antes, fué de interés encontrar si pasaba lo mismo con los grupos del acetoguayacol y del acetosiringol. Se encontró que la acción del álcali acuoso caliente sobre el ácido ligninsulfónico del abeto o pino, dió una mezcla de vainillina y acetovainillina, junto con otros fenoles, mientras que el ácido ligninsulfónico del abedul, dió vainillina, aldehído siringico, acetosiringina y otros fenoles de baja ebullición, pero no acetovainillina.

Se demostró que todas estas substancias son verdaderos productos de degradación de la lignina, sujetando la harina o polvo de madera original y finamente dividido a una extracción preliminar con alcohol y benceno, (1:1), después de alcohol y agua, sucesivamente con el objeto de eliminar todas las resinas, ceras, etc., que pueden ser función, como un probable origen, de acetoderivados. Como una precaución posterior, el licor sulfítico, obtenido por calentamiento de estos extractos de madera con solución acuosa de bisulfito de sodio y ácido sulfuroso libre, bajo presión, fué rápidamente extraído con benceno, antes del tratamiento con álcali. Se obtuvo una evidencia en el caso del ácido ligninsulfónico del abeto sujetando la sal de potasio cuidadosamente purificada al mismo tratamiento. En este caso se obtuvieron también acetovainillina y vainillina, en rendimientos de 0.2 y 4.6% respectivamente.

Es de interés que los productos combinados, de fenoles de baja ebullición, acetoderivados y resinas de alquitrán obtenidos después de la eliminación de la vainillina en el caso del abeto y de la mezcla de vai-

nillina y aldehído siringico, en el caso del abedul, fueron de 1% aproximadamente. Si la materia resinosa del alquitrán es también de tipo aromático, esto indicaría un producto combinado cerca de 8% de derivados aromáticos presentes en la estructura de la lignina.

Son importantes los experimentos efectuados por Hibbert, que cito en seguida:

**Acción del álcali sobre el ácido ligninsulfónico del abeto.**—La madera de abeto finamente molida (1,400 Gms.) fué extraída sucesivamente con alcohol-benceno (1:1), con alcohol y con agua durante 48 horas en cada caso, siendo completa la extracción de resinas, ceras, grasas, etc., al final de este período. La harina de madera seca al aire se calentó con 11.4 Lts. de un licor de bisulfito de sodio, conteniendo 1.2% y 4.7% de  $\text{SO}_2$  libre y combinado respectivamente, durante 2 horas y cuarto, elevando lentamente la temperatura a  $110^\circ \text{C}$ . y después durante 8 horas a  $125^\circ \text{C}$ . El producto de reacción se filtró y el licor de sulfito se extrajo con benceno durante varios días. Se obtuvo materia no soluble. El licor se trató después con álcali caliente de acuerdo con el procedimiento de la vainillina, y la solución de benceno resultante (obtenida de 3 Lts. del licor tratado, representando 111 Gms. de lignina) se agitó con 20% de bisulfito de sodio acuoso para eliminar toda la vainillina (7.16 Gms.) La evaporación del solvente (benceno) dejó un aceite viscoso (1 gramo) que se sujetó después a un tratamiento de destilación-sublimación. Para este objeto, el producto se puso en un pequeño tubo de ensayo provisto por dentro de un tubo enfriado con agua. Como la temperatura del baño se elevó de  $55$  a  $100^\circ$  (8 mm.) aproximadamente 50 mgs. de un destilado aceitoso se colectó en el tubo de destilación junto con unos pocos cristales. Se cambió el tubo de destilación y no ocurrió ningún nuevo depósito hasta que la temperatura del baño había llegado a  $136^\circ$  (8 mm.) cuando se obtuvo un sublimado cristalino. La temperatura del baño se elevó a  $200^\circ$  no obteniéndose más sublimado. El residuo en el tubo de ensayo pesó 450 mgs. El sublimado cristalino se resublimó dos veces y luego se recrystalizó disolviéndolo en benceno-éter de petróleo, obteniéndose 300 mgs. (0.27% sobre el peso de la lignina) de un producto incoloro de punto de fusión  $113.5-114.5^\circ$ .

**Análisis.**—Cantidad calculada para  $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2(\text{OCH}_3)$ ;  $\text{OCH}_3$  — 18.7.

Cantidad encontrada por el análisis, 18.5 de  $\text{OCH}_3$ . No hubo depresión en el punto de fusión al mezclarlo con una muestra auténtica de acetovainillina. La semicarbazona se fundió a  $165.5-166.5^\circ$ ; no hubo depresión del punto de fusión al mezclarla con la semicarbazona de acetovainillina auténtica.

**Análisis.**—Calculado para  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2(\text{OCH}_3)$ ;  $\text{OCH}_3$  calculado 13.9;  $\text{OCH}_3$  encontrado, 13.9.

Estimación de la vainillina: Una determinación de vainillina en el mismo licor sulfítico, usando m-nitrobenzoilhidracina, dió 6.4% sobre la lignina, o una relación de acetovainillina a vainillina de 1:24.

**Acción del álcali sobre el ligninsulfonato de potasio purificado.**—La sal de potasio cuidadosamente purificada ( $\text{OCH}_3$ , 12.3, S, 5.3; agua 4.5 gms.) se calentó con 150 c.c. de  $\text{NaOH}$  (20% sobre el peso) durante 12 horas a reflujo en corriente de N y el producto de la reacción se extrajo como antes. Después de eliminar la vainillina (0.206 gms.) la solución de benceno dió 50 mgs. de un aceite residual que se sujetó al tratamiento destilación-sublimación y dió 20 mgs. de un destilado fenólico aceitoso, pocos miligramos de acetovainillina y 20 mgs. de un residuo de resina de alquitrán. No hubo depresión en el punto de fusión al mezclar la substancia purificada con acetovainillina auténtica.

**Acción del álcali sobre el ácido ligninsulfónico del abedul.**—La harina de madera de abedul finamente molida (1,200 gms.) se extrajo con disolvente, se secó al aire y se calentó con 10 Lts. de solución de bisulfito ácido de sodio, bajo las mismas condiciones que en el caso de la madera de abeto. El licor sulfítico después de una extracción rápida con benceno (no se encontró materia extractible), se sujetó al mismo tratamiento con álcali, como en el caso anterior. La solución del benceno (obtenida de 3 Lts. del licor, representando 59 gms. de lignina) que quedó después de la eliminación de la vainillina-aldehído siringico combinados, dió, a la evaporación del solvente, 1.5 gms. de un aceite viscoso, el cual bajo un tratamiento combinado de destilación-sublimación (a 7 mm. de presión), dió:

- 1) 100 mgs. de un producto aceitoso (temperatura del baño 50-100°);
- 2) 500 mgs. de un sublimado cristalino color crema (temperatura del baño 100-200°).
- 3) 800 mgs. de resina residual.

El sublimado cristalino se quitó del tubo de destilación, y se sujetó a una segunda sublimación dando un producto cristalino amarillo pálido.

**Identificación de acetosiringina.**—El producto se recrystalizó primero de una mezcla de benceno-éter de petróleo y después de agua, en forma de agujas blancas; punto de fusión, 120.5-121.5°, siendo el punto de fusión de la acetosiringina 122°. No hubo depresión del punto de fusión al mezclarlo con una muestra auténtica.

**Análisis.**—Para  $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2(\text{OCH}_3)_2$ ;  $\text{OCH}_3$  calculado, 31.6;  $\text{OCH}_3$  encontrado, 31.8. La p-nitrofenilhidrazona fundió a 194.5-195.5° y no hubo depresión cuando se mezcló con la p-fenilhidrazona de la acetosiringina auténtica.

**Análisis.**—Para  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2(\text{OCH}_3)_2$ ;  $\text{OCH}_3$  calculado, 18.7;  $\text{OCH}_3$  encontrado, 18.7.

**Síntesis de la acetosiringina.**—Se preparó partiendo de 5 gms. del éter dimetil-1-3-pirogalol de acuerdo con el método de Mauthner, por acetilación, usando cloruro de aluminio en solución de nitrobenzeno, obteniéndose 0.7 gms. de un producto recristalizado de punto de fusión 120.5-121.5°.

**Análisis.**—Para  $C_8H_6O_2(OCH_3)_2$ ;  $OCH_3$  calculado, 31.6;  $OCH_3$  encontrado, 31.9. El punto de fusión de la p-nitrofenilhidrazona fué de 194.5-195.5°, comparado con 189-190°.

**Análisis.**—Para  $C_{11}H_{11}NO_3(OCH_3)_2$ ;  $OCH_3$  calculado, 18.7;  $OCH_3$  encontrado, 18.6.

**Determinación de vainillina y aldehído siríngico totales.**—Se determinaron juntos por precipitación como la m-nitrobenzoihidrazona; 350 cc. del licor tratado dieron 6.8 gms. de hidrazonas combinadas, o 5.8% sobre la lignina, de los aldehídos mezclados. El rendimiento de acetosiringina del mismo volumen del licor, fué de 500 mgrs. equivalente a 0.84% sobre el peso de lignina presente. La relación de acetosiringina a los aldehídos combinados fué de 1:7.

Se escogió para los experimentos anteriores las maderas de abeto y abedul, como tipos de maderas suaves y duras respectivamente.

Resumiendo las experiencias de Hibbert, pueden sacarse las siguientes deducciones:

1) El ácido ligninsulfónico del abeto tratándolo con álcali acuoso caliente, da, además de vainillina (6 a 7%), acetovainillina (0.2-0.3%) sobre el peso de la lignina presente.

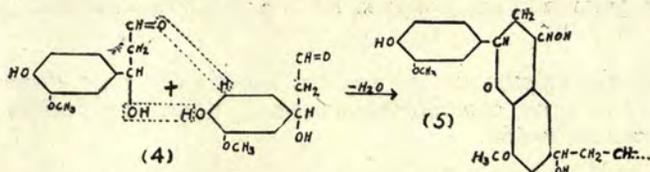
2) El ácido ligninsulfónico del abedul, bajo las mismas condiciones, da una mezcla de vainillina, aldehído siríngico y acetosiringina, en rendimientos de 2.9, 2.9 y 0.8% respectivamente, sobre el peso de la lignina presente.

3) Los hechos experimentales indican la presencia de los radicales de guayacol y acetoguayacol en la estructura de la lignina del abeto, y de radicales de guayacol, siríngol y acetosiríngol en la lignina del abedul. Es probable que los radicales de acetoguayacol y acetosiríngol no existan como tales, pero se encuentran presentes en su forma aldólica o enólica.

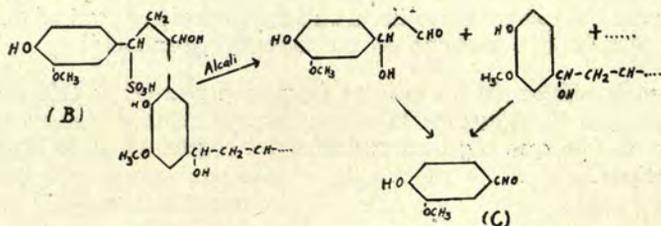
**Estructura de la lignina.**—Mientras se ha demostrado que la vainillina y la acetovainillina son verdaderos productos de degradación del ácido ligninsulfónico del abeto, nada se conoce todavía definitivamente del mecanismo por el cual se forman esos productos bajo la influencia del álcali.

En investigaciones anteriores, se ha sugerido que la vainillina se forma como resultado de una reacción aldólica reversible, que podría





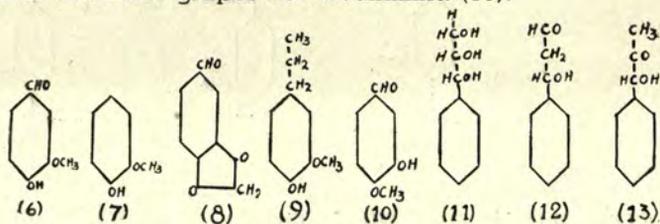
La acción del ácido sulfuroso sobre este compuesto, conduce a la ruptura del anillo con la formación del ácido ligninsulfónico correspondiente (B). El tratamiento posterior con álcali proporcionará la formación de la vainillina (C):



Aun admitiendo la posibilidad un tanto dudosa de esta serie de reacciones durante el curso de la síntesis de la planta, esta teoría modificada es casi incapaz de proveer una explicación de la formación de acetovainillina y acetosiringina de los ácidos ligninsulfónicos.

De los experimentos de Hibbert y de otros investigadores, se ha comprobado que la lignina es una sustancia aromática, y que su base es una unión de 10 átomos de C, encadenados formando una grande molécula. Esta unión varía dentro de algunos límites.

Se ha comprobado también que el anillo bencénico contiene grupos de vainillina (6), guayacol (7), piperonal (8) y de siringol (9), y posiblemente también grupos de isovainillina (10).



Algunas ligninas (de Haya) pueden contener residuos de pirogalol metilado.

La unidad de 10 átomos de carbono contiene, además de los 6 carbonos del núcleo bencénico y el C del metoxilo, otros tres C al lado de

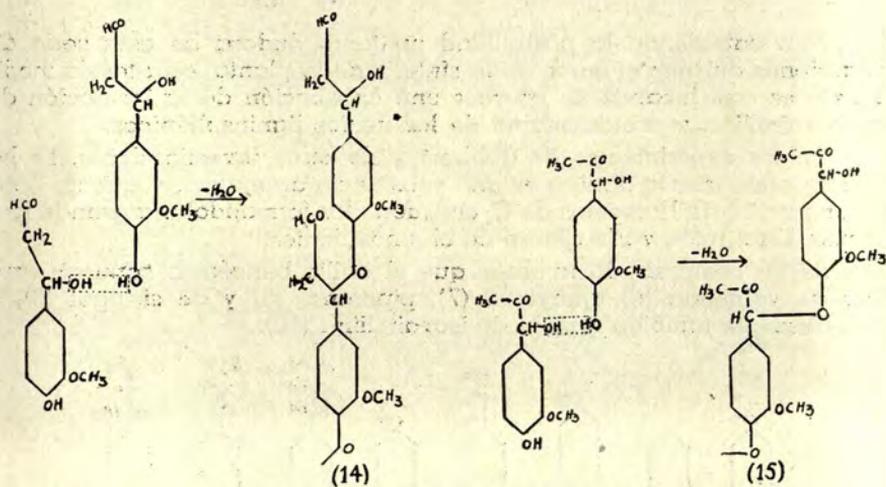
la cadena, pudiendo ser posibles las 3 variaciones expresadas en 11, 12 y 13.

El encadenamiento de los núcleos bencénicos para formar la lignina puede ser por constitución etérea, y puede efectuarse también mediante condensación.

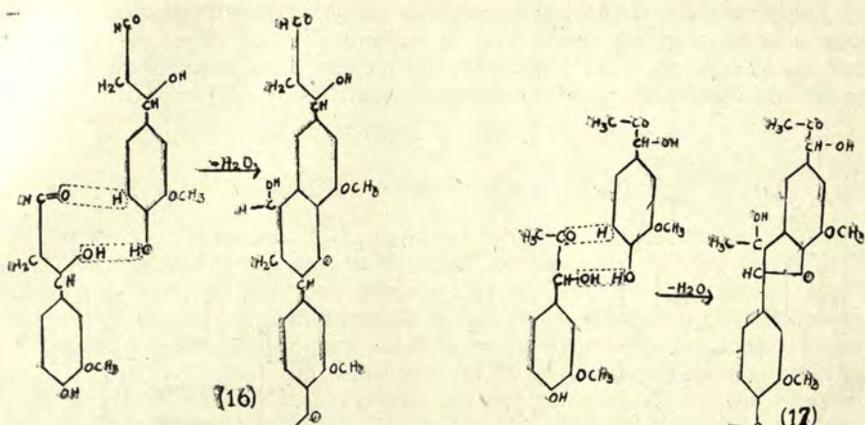
Para explicar el encadenamiento por constitución etérea, podemos partir de las formulaciones 12 y 13, suponiéndolas completas con la fórmula 7, por ejemplo.

La unión etérea de los grupos bencénicos formados por 7 y 12, se verifica mediante la eliminación de una molécula de agua en el grupo alfa-hidroxilo del oxi-propano de la cadena pegada al radical del guayacol (7) y el oxhidrilo fenólico en un segundo grupo (14).

La unión etérea de los grupos formados por (7) y (13) se verifica por eliminación de agua de la misma manera que en el caso anterior (15). Es probable que algunas cadenas del esqueleto de la lignina sean de estos tipos.



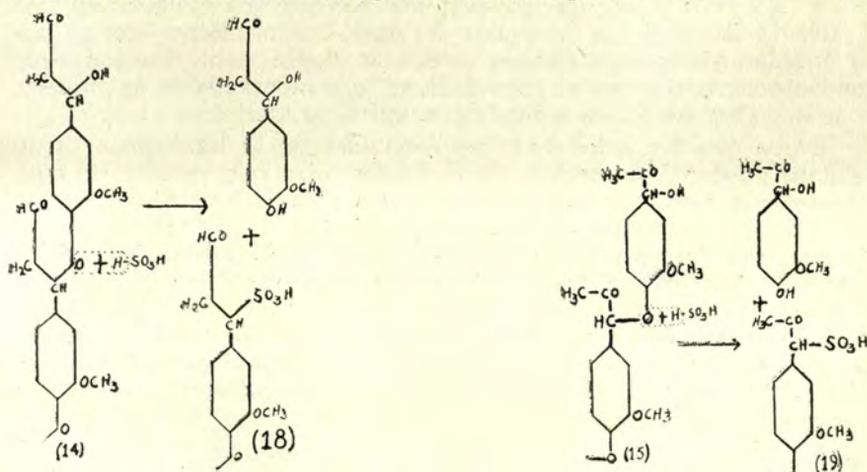
El encadenamiento efectuado mediante condensación puede también explicarlo por las formulaciones (7)-(12) y (7)-(13). La reacción de condensación se verifica entre el grupo alfa-hidroxilo del oxipropano de la cadena pegada al radical del guayacol y el hidroxilo fenólico y un H ortonuclear de un segundo grupo (16) y (17).



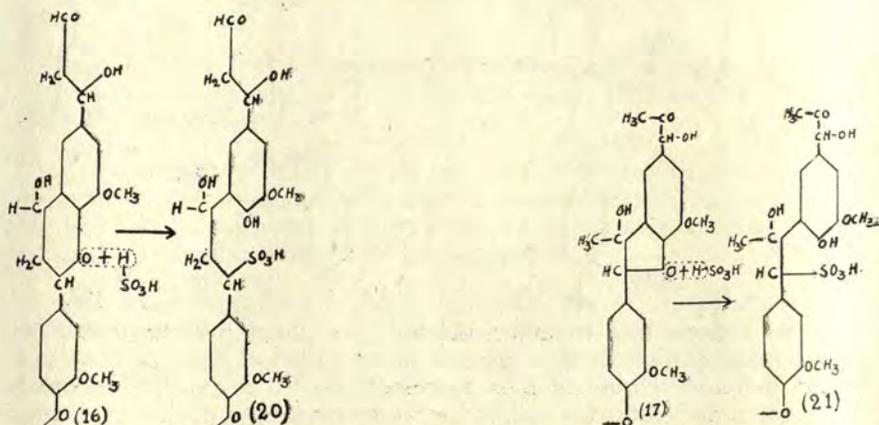
Si se supone que la unión etérea y la unión por condensación, ocurren en el esqueleto de la lignina, en un orden al azar, pero de proporción definida, y que también la colocación (8) es posible, entonces la formación de los ácidos sulfónicos correspondientes puede explicarse satisfactoriamente.

El número de unidades en la molécula es desconocido. Indudablemente hay una mezcla de agregados compuestos de un número de unidades variando entre pocos y muchos. Además, pueden ocurrir posteriores condensaciones durante el aislamiento y la sulfitación.

**Acción del ácido sulfuroso sobre la lignina.**—Durante la sulfitación parte de los ligamentos de constitución etérea en los componentes (14) o (15) de la lignina, son hidrolizados o son separados con formación de los ácidos sulfónicos correspondientes (18) y (19):



La acción del ácido sulfuroso sobre los núcleos condensados, conduce a la ruptura del anillo, con la sulfonación del átomo de C alfa en el lado de la cadena, y la formación del oxhidrilo fenólico, obteniéndose los ácidos ligninsulfónicos correspondientes (20) y (21).



El oxhidrilo secundario en (14) y el terciario en (17) pueden ser substituídos también por-HSO<sub>3</sub>.

La característica común de todas las formulaciones de (18) a (21), es que tienen el grupo-HSO<sub>3</sub> en la cadena pegada al núcleo, y no al mismo núcleo. Por consiguiente, el ácido ligninsulfónico no es ácido sulfónico aromático.

Durante la formación quedan en libertad grupos fenólicos. La molécula de la lignina no se hace más pequeña por los procedimientos (20) y (21), pero sí se hace más pequeña por cambios como los de (18) y (19). No obstante, las moléculas del ácido ligninsulfónico son un poco grandes, ya que no pueden dializarse. Posiblemente haya nuevas condensaciones durante su formación en la composición de la madera, y sin duda las partículas individuales varían de tamaño.

Desde que las lejías sulfíticas residuales de la fabricación de la celulosa pueden fraccionarse, G. H. Tomlinson y nuevamente Hibbert, admiten que contienen por lo menos dos ácidos sulfónicos distintos: la fracción alfa, que contiene aproximadamente 65% de lignina, puede precipitarse del licor por aminas aromáticas o por la acción del NaCl o CaCl<sub>2</sub>. El ácido beta-sulfónico, que puede precipitarse como sal de plomo con acetato de plomo básico. Últimas investigaciones demostraron que las aminas aromáticas son capaces de precipitar más grandes cantidades de lignina que el NaCl y que la distinción entre las formas alfa y beta no es muy marcada ni física ni químicamente. El contenido de S de los ácidos ligninsulfónicos aislados depende del tiempo y de la tempe-

ratura de la sulfitación de la pasta de madera, variando de 4 a 12.8% de S.

#### IV.—POPIEDADES Y APLICACIONES

##### Propiedades

Las lejías residuales de la celulosa al sulfito son de color café obscuro, variando un poco con la dilución que tengan. Su olor no es desagradable, aunque un poco picante. La densidad de las lejías varía muchísimo según la concentración a que se sujetan, pero en general puede decirse que las lejías al salir de los hervidores, en la preparación de la celulosa, tienen una densidad de 6° a 10° Bé. Algunas fábricas de papel concentran más las lejías, por evaporación, a 19°-25° Bé. por ser esta concentración la más indicada para beneficiarlas en sus diferentes aplicaciones; mas raras veces las concentran hasta 30° Bé.

**Higroscopicidad.**—El residuo seco de la lejía tiene propiedades higroscópicas muy acentuadas, especialmente el residuo purificado para usarse como curtiente, dependiendo la higroscopicidad, en este caso, del procedimiento de purificación o fabricación.

Un método sencillo para apreciar la higroscopicidad es el siguiente: un pequeño papel filtro se seca en un desecador, se pasa, y se impregna uniformemente (dándole un baño) con pequeña cantidad de lejía, y se seca a peso constante. Se expone después, durante 3 horas, a una atmósfera de humedad conocida, y se pesa de nuevo. El porcentaje de aumento en peso sobre la materia seca es una buena medida de la higroscopicidad. Es conveniente, para perfeccionar la prueba, hacer otra igual con un material conocido o "standard". Frecuentemente se encuentran diferencias considerables.

La Industria del Curtido de Pielés, que como se verá más adelante, es la que más aprovecha estas lejías, ha ideado diferentes procedimientos de fabricación que libran un producto no delicuescente, soluble en agua, liberando el licor de substancias delicuescentes o separando los ácidos ligninsulfónicos de las mismas, evaporándolo al vacío. Los ácidos ligninsulfónicos o sus sales pueden precipitarse por un precipitante orgánico como alcohol, o bien las substancias delicuescentes pueden descomponerse por agentes oxidantes, ácidos o álcalis, o transformándose en substancias no delicuescentes por condensación con un aldehído, un ácido carboxílico, o un compuesto oxi-arilado, como fenol o ácido salicílico, aminas aromáticas, urea, etc.

Entre todos estos procedimientos hay algunos importantes, que cito en calidad de ejemplo:

300 partes de lejía de sulfito, de 50% más o menos de residuo seco,

se hierven un cierto tiempo con 47 partes de fenol en presencia de 10 partes de HCl y en seguida se evapora a sequedad. Se obtiene así un producto fácilmente soluble en agua, que no es muy higroscópico. La solubilidad en agua no está influenciada por ácidos o álcalis diluidos, y el producto obtenido es casi insoluble en disolventes orgánicos.

A 100 partes de lejía de 50% de residuo seco, se agrega, en caliente, 50 partes de un producto obtenido calentando 100 partes de fenol, 106 partes de  $H_2SO_4$  conc. y 25.6 partes de azufre, se hierve un poco y se obtiene, después de secar, un polvo no deliquescente, que se disuelve fácilmente en agua por adición de  $Na_2CO_3$ .

100 partes de lejía se hierven durante algún tiempo, en refrigerante de reflujo, con 10 partes del producto obtenido en el ejemplo anterior, 6 partes de HCl de 20° Bé. y 5 partes de formol al 30% y un poco de agua. En seguida la acidez se neutraliza con  $Na_2CO_3$ , se evapora a sequedad, y se muele para reducirlo a polvo.

200 partes de lejía se hierven en refrigerante de reflujo, con 10 partes de anilina y 15 de HCl a 20° Bé. Se evapora a sequedad y se pulveriza el producto seco.

Un procedimiento alemán, patentado con el número 392386, en 1924, parte de una lejía que tenga de 9 a 10% de residuo seco y la evapora a débil presión en una cámara por la que circulan corrientes de gases calentados a 157° C. aproximadamente, mientras que la lejía tenga una temperatura de 14° C. Como gas caliente puede utilizarse el gas de la combustión de un horno de caldera. Los gases que salen de esta cámara son saturados de la humedad de la lejía a una temperatura poco superior a la de la lejía (14° C.) Por esta primera evaporación, la lejía se concentra a un 35 a 50% de residuo seco. Esta lejía así reconcentrada se pulveriza a alta presión en una segunda cámara, en la cual circulan también gases a 157° C. De este modo, la lejía se lleva a un estado pulverulento seco. La admisión de gases calientes para el rendimiento de la lejía concentrada, se regulan de manera que los gases salgan de la cámara, después de haber cedido sus calorías, a una temperatura de 34° C. De esta manera se obtiene muy cerca de 100% de residuo seco primitivamente contenido en la lejía y el producto final tiene sólo 2-3% de humedad.

**Fluorescencia.**—Otra propiedad importante de estas lejías es su fluorescencia violeta que presentan cuando se exponen a los rayos de una lámpara de vapores de mercurio con cuarzo, provista de una chimenea de madera y vidrio, con óxido de níquel, pudiéndose eliminar toda luz visible y dejando pasar las radiaciones ultravioleta en la región del espectro correspondiente a 3650 angstroms. Esta lámpara es la llamada de Wood. Esta propiedad se aplica muchísimo en la Industria de las Pieles, para la identificación de los ácidos ligninsulfónicos, según trataré en la Segunda Parte de este trabajo.

La intensidad de esta fluorescencia es variable según la purificación de la lejía. Se ha comprobado que es función del pH, atenuándose a medida que el pH es mayor, hasta desaparecer por completo en el campo alcalino; en presencia de un exceso de álcali vira al verde, volviendo al violeta con los ácidos; el punto de viraje se encuentra cerca de  $\text{pH} = 9$ . Depende también de la condensación de los ácidos sulfónicos, disminuyendo para los productos muy condensados. Sin embargo, esto último sólo se verifica a partir de cierto grado de condensación, pues se sabe que los ácidos sulfónicos derivados de un núcleo bencénico, no tienen, en general, este fenómeno de fluorescencia. La fluorescencia violeta de este producto, puede extinguirse por adición en pequeña cantidad, de ciertos ácidos sulfónicos o sus sales que fluorescen en amarillo intenso.

La influencia del pH puede apreciarse con los hechos siguientes, ya observados:

1) Si se impregna una tira de papel filtro con lejía y se sumerge en una solución ácida (HCl N.) la fluorescencia a la luz de Wood es notablemente aumentada.

2) Si se sumerge en una solución alcalina (NaOH N.) se observa una fluorescencia amarilla. Esta fluorescencia vira al azul después de sumergir la tira en una solución ácida (HCl N.)

3) Los resultados son idénticos si se reemplaza la tira de papel por pequeños hilos de seda de acetato de celulosa.

**Propiedades de Blanqueo.**—Las propiedades reductoras de estas lejías son también notables haciéndolas aptas para usarse con fines de blanqueo. M. G. Kotibhashker comparó estas lejías con hidrosulfito de sodio, como agente reductor en la preparación del Indigo, y encontró que 17.4 a 20 c.c. de lejía de gravedad específica 1.05 (9.9% de sólidos totales), equivalen a 1 gm. de hidrosulfito de sodio. **Aprovechando sus propiedades reductoras, los fabricantes de papel pueden emplear estas lejías para blanquear los trapos que utilizan. Para aprovechar mejor estas propiedades de blanqueo es necesario que la lejía tenga una reacción muy ácida, correspondiente a un pH inferior a 2. Indudablemente que esta propiedad es debida al  $\text{SO}_2$  que lleva la lejía en solución, ya sea como tal o en forma de  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , pues según se vió ya, es este ácido el que actúa en forma de sus sales de Ca y Mg, en la formación de estas lejías durante el tratamiento de la madera para la obtención de la celulosa.**

Experimenté unas pruebas de blanqueo, que a pesar de haberlas hecho de una manera poco detallada, obtuve resultados satisfactorios que dan una idea de esta propiedad. Estas pruebas consistieron en la decoloración de pedazos de papel y el blanqueo de aceite de ajonjolí. Los papeles se decoloraron por completo después de haberlos sumer-

gido un corto tiempo en la lejía bruta de 5° Bé. Las pruebas de decoloración del aceite las hice mezclando el aceite con el residuo seco de la lejía bruta, y de la lejía purificada para la preparación de extractos curtientes. La mezcla la calenté a 40° C. agitando continuamente durante unas dos horas, y filtrando después para separar el aceite. Las mezclas son:

1) 50 gms. de aceite con 25 gms. de residuo seco de la lejía purificada.

2) 50 gms. de aceite con 25 gms. de residuo seco de la lejía bruta.

Los resultados de (1) no fueron completamente satisfactorios sin embargo, blanqué muy poco el aceite. La prueba (2) dió muy buenos resultados, pues la disminución del color fué notoriamente aumentada.

En el caso de las pruebas con aceite, puede presumirse que la decoloración sea exclusivamente física, como pasa con el blanqueo con tierra de infusorios, pero la observación de que la lejía purificada no decoloró casi nada, me hace suponer que existe acción química, pues al purificar las lejías se disminuye muchísimo la cantidad de  $SO_2$ , disminuyendo así su poder reductor.

**Propiedades curtientes.**—La propiedad más importante de estas lejías y la que les da más aplicación en la Industria, es la curtiente. Efectivamente, en la Industria del Curtido de Pieles, se usan mucho, purificadas previamente, no solamente como curtiente, sino aprovechando otras propiedades, aplicables a la misma Industria. La importancia de esta propiedad, me ha obligado a tratarla en un capítulo especial, constituyendo el segundo de este trabajo. Por esta razón me concreto a citarla aquí, sin entrar en más detalles.

## APLICACIONES

Por innumerables ensayos se han encontrado numerosas aplicaciones a estas lejías, aprovechando algunas de sus propiedades.

El azúcar fermentescible se transforma en alcohol, se libra después el líquido de este último mediante aparatos de columna, y las lejías desalcoholizadas se calientan a 190° en autoclaves con insuflación de aire. De este modo se oxida el ácido sulfuroso libre contenido todavía en las lejías, transformándose en ácido sulfúrico, el cual carboniza la materia orgánica, produciéndose "carbón de sulfito" (400 Kgs. por tonelada de celulosa), de una potencia calorífica de 6,000-7,000 calorías. Como subproducto se obtiene yeso, azufre y anhídrido sulfuroso.

Hoy día se evaporan grandes cantidades de lejías sulfúricas residuales, obteniéndose jarabes densos que se han propuesto utilizar en muy pequeñas cantidades relativamente a la producción total, como aglutinante para la formación de briquetas, en la arena de fundición, en la construcción de caminos, así como también para la aglomeración

de carbón en polvo, aprovechando sus propiedades adhesivas. Por ulterior concentración se obtiene la "Pez de Celulosa", negra y viscosa, producto que se quema en su mayor parte, dadas las enormes cantidades en que se produce.

La obtención de vainillina, a partir de estas leñas ya ha sido tratada antes con más detalles. Basta recordar aquí, que se obtiene por ebullición con álcalis de 6 a 10 horas. El rendimiento es aproximadamente de 0.6 a 3.2 gms. de vainillina por litro de licor; estos valores calculados sobre el peso de la pasta de la madera usada y sobre el peso de la lignina son respectivamente 2.0 y 7.3%. El álcali actúa como oxidante alcalino, y la vainillina se extrae con éter del producto de oxidación acidulado.

**Fabricación de alcohol.**—La fabricación de alcohol a partir de las leñas residuales de la celulosa al sulfito, es otra importante aplicación de las mismas.

Ya Mitscherlich tomó en 1891 la patente alemana N° 72161 para la preparación del alcohol con las leñas sulfíticas. Hofer encontró un procedimiento sencillo para la neutralización y fermentación, que se usa todavía con algunas modificaciones. En Suecia, donde tanto abundan los bosques se explotó primero industrialmente la fabricación del alcohol de las aguas residuales de la sulfitación.

Ya se ha visto que estas leñas contienen una proporción considerable de Hidratos de Carbono, cuyas  $\frac{3}{4}$  partes, por fermentación, dan alcohol. En la leña no se encuentra, al menos en suficiente cantidad, ni los compuestos nitrogenados ni los fósforos necesarios para el desarrollo de las levaduras.

Existen varios procedimientos para la fabricación de alcohol a partir de estas leñas, casi todos ellos patentados, pero en general, el procedimiento es el siguiente:

Antes de someterse a la fermentación, las aguas sulfíticas residuales calientes, deben ser neutralizadas. Para esto se usa la cal recién apagada, junto con carbonato cálcico (piedra caliza finamente pulverizada). Debe evitarse en absoluto la reacción alcalina, pues la dextrina es destruída muy fácilmente por la cal. El carbonato cálcico evita la permanencia de enturbiamiento en el líquido, pues para el desarrollo de la levadura y de la fermentación, el líquido debe ser absolutamente claro y brillante.

Se procede como sigue: el líquido se conduce a torres de cemento armado de unos 100 metros cúbicos de capacidad, mientras se inyecta por la parte inferior una corriente de aire procedente de un compresor; primeramente se añade la cantidad necesaria de cal apagada (unos 300 kgs.) y después de media hora, la piedra caliza en polvo fino (hari-

na). De vez en cuando se ensaya la acidez del líquido con solución 0.1 N. de NaOH y fenolftaleína como indicador. Después de unas cuatro a cinco horas la neutralización puede ser completa y entonces se deja en reposo durante algunas horas. La solución neutralizada se pasa a grandes depósitos en los cuales se clarifica completamente en el transcurso de algunas horas. Se deja luego correr por un edificio de gradación enfriado por aire, que tiene la ventaja de evaporar grandes cantidades de agua, y así se produce la concentración del azúcar o se enfría por medio de un refrigerante de agua consistente en una serie de elementos refrigerantes, los cuales tienen la ventaja de permitir obtener exactamente la temperatura de fermentación. Una combinación de ambos procedimientos de refrigeración, el directo y el indirecto, es lo más ventajoso.

Las cubas de fermentación no tienen las más de las veces más de 100 metros cúbicos de capacidad, pero se construyen también hasta de 250 m<sup>3</sup>; son de madera o cemento. Cuanto mayores son más constante se mantiene la temperatura interior; están provistas de lavadores para el ácido carbónico. La elección de la levadura es muy importante, pues debe ser pura que cumpla con las exigencias de una levadura de alta destilería, y por el cultivo especial debe adquirir resistencia para prosperar a pesar de las condiciones del mosto sulfítico, no muy convenientes. Como materia nutritiva se añade el extracto de levadura de Bauer, usado generalmente en las destilerías, o, lo que es más económico, una mezcla de sulfato amónico y fosfato cálcico. El mosto debe tener acción ácida débil, procedente no de la concentración absoluta del ácido, sino de los iones H contenidos en la solución. El material que debe fermentar no debe contaminarse con la levadura de una cuba cuya fermentación esté pronta a terminarse, pues el fermento experimenta un embotamiento cuando se mantiene demasiado tiempo con caldo fermentado. Por otra parte, para aplicarla a la fermentación principal es necesario airear el mosto. El oxígeno existente aportado por la neutralización favorece el desarrollo y la multiplicación de la levadura. Renovando el aire sólo se lograría disminuir el rendimiento en alcohol. Durante la fermentación, el líquido va volviéndose más claro, ya que los productos de oxidación oscuros producidos por la neutralización son reducidos. Al principio de la fermentación la temperatura será de 29-30° y al final (después de 70 a 80 horas) baja a 28-29°. Como todas las fermentaciones en general, en las destilerías de aguas sulfíticas pueden distinguirse una prefermentación con formación reducida de anhídrido carbónico y gran desarrollo de la levadura, una fermentación principal con gran desarrollo de CO<sub>2</sub> y formación relativamente grande de espuma, que dura 1-2 días, y una postfermentación durante la cual disminuyen ambas manifestaciones. La velocidad de la fermentación es bastante constante durante todo el tiempo. La cantidad de alcohol contenido en la lejía es por término medio de 1% en volumen.

y se puede ascender hasta 1.4%. El rendimiento en alcohol depende principalmente de la acción con el sulfito y además de la neutralización y de la manera de conducir la fermentación. Es necesario vigilar escrupulosamente el trabajo.

Para la destilación del mosto, además del aparato de Gebr. Avenarius, de Berlín, se emplea el aparato destilador-rectificador de trabajo continuo de la Maschinenbau Akt. Ges. Golzern-Grimma. En este último, la mayor parte de los productos de cabeza y una parte de los de cola son separados ya antes de la rectificación propiamente dicha.

El alcohol bruto obtenido tiene diferente composición química, según la clase de aparato de destilación empleado, como se ve por los tres análisis siguientes:

	I	II	III
	Peso %	Peso %	Peso %
Grado alcohólico.....	94.2	94.0	94.5
Alcohol metílico.....	3.2	0.8	0.35
Aldeído acético.....	0.35	1.0	0.00
Aceite de Fúsel.....	0.21	0.7	0.0
		<b>SEGUNDOS</b>	
Velocidad de decoloración según Barbet; 10 c. c. de alcohol más 0.4 c. c. de $KMnO_4$ al 0.05%.....	30	inmediata	40
Olor.....	Débil	Picante	Débil
Color.....	Incoloro	Amarillento	Incoloro

Sólo existían vestigios de acetona y ácido, y no pudo demostrarse la presencia de furfuro y cimol. El carácter esencial que le distingue de las clases ordinarias de alcohol es la presencia de alcohol metílico, que no está contenido en aquellos. Según Bergström, durante la cocción de una tonelada de celulosa, se producen 7 kilos de alcohol metílico. De los gases que se desprenden del aparato de cocción pueden obtenerse 2.2 Kgs. Durante la neutralización y aireado se pierde una gran parte. La cantidad de aldeído contenida es relativamente elevada. Durante la fermentación de las aguas sulfúricas, se produce siempre aldeído en cantidad variable, pero especialmente abundante en las aguas residuales difíciles de neutralizar.

La presencia del sulfito favorece su formación, ya que éste lo absorbe. El aldeído se acumula en los productos de cabeza (un 5% de la cantidad total de alcohol) junto con el alcohol metílico. En los productos de cola se encuentra el aceite de fúsel que contiene en números redondos un 28% de alcohol propílico, 9.6% de alcohol isobutílico, 6.5% de alcohol butílico, y un 27% de alcoholes amílicos. Este aceite de fúsel es de valor inferior a los de patatas y granos, más ricos en los elementos de más valor que son los alcoholes isobutílico y amílico. El rendimiento de aceite de fúsel depende por completo de la cantidad de

levadura añadida, pues es notoriamente un producto de desdoblamiento de los albuminoides que sólo se encuentran en muy pequeña cantidad en las aguas residuales. En condiciones favorables se puede obtener el aceite de fúsel en cantidad de 1% de la cantidad de alcohol. Finalmente, en el alcohol de cola de aguas de sulfitación se encuentra algo de Borneol. Como que en el alcohol sulfítico se encuentran cantidades considerables de alcohol metílico (0.8% y más), no es apropiado para consumirlo directamente. Sin embargo, se logra disminuir considerablemente la cantidad de este componente nocivo empleando el aparato rectificador de la Golzern-Grimma. Por destilación con benceno se puede separar completamente el alcohol metílico.

El costo de producción del alcohol de las aguas de sulfitación depende principalmente del consumo de vapor. La pequeña concentración del azúcar en las aguas residuales es causa de que la instalación de la fábrica, especialmente la de los aparatos de neutralización y de fermentación, en comparación con la cantidad de azúcar transformado, ocupe mucho sitio. También a causa de la dilución, la cantidad de vapor consumido por litro para la destilación, es mucho muy grande. Con todo, el alcohol de las aguas de sulfitación es el más barato de los obtenidos actualmente.

De 1 m<sup>3</sup>. de aguas residuales se obtienen unos 10 litros de alcohol etílico al 100%.

Según las patentes suecas de J. H. Vallín y de Eckström, se obtendría alcohol tratando las aguas sulfíticas con ácido sulfúrico en caliente, y sometiendo a fermentación el líquido glucósico formado.

El alcohol obtenido a partir de estas lejiás, es de mala calidad y debe ser sometido a la desnaturalización, y aprovechable solamente para usos industriales.

**Otros usos.**—La lejiá sulfítica residual se usa también en los jabones. El tratamiento del jabón con ácido ligninsulfónico de las lejiás produce un jabón con carácter sulfonado. Los primeros productos de esta naturaleza que se fabricaron quedaron de un color muy oscuro, pero últimamente se ha salvado esta dificultad, y ya en Alemania se fabrican jabones que contienen hasta 60% de licor sulfítico y que son de colores muy claros. El desarrollo más reciente perteneciente a esta industria es un jabón en polvo que contiene especialmente la lejiá purificada y pulverizada. Este polvo de jabón es blanco amarillento, casi anhidro, y prácticamente consiste en ligninsulfonato de sodio puro. Su mayor uso parece ser en la manufactura de "polvos lavadores" y otros productos detergentes.

Otros usos menos importantes de estas lejiás son los siguientes: fabricación de ciertas materias colorantes, como cafés del género del Cachú de Laval, mientras que por nitración se obtienen colores amarillo-anaranjados. Se usan también mucho para la obtención de un deter-

gente para el lavado de la lana, y la extracción de la suarda, por la protección de las fibras para su teñido; para la fabricación de la Acefona, según el procedimiento de la "West Virginia Pulp and Paper Co". Como ha de comprenderse, cada una de estas aplicaciones puede ser motivo de un trabajo diferente, razón por la cual solamente las enuncio.

## CAPITULO SEGUNDO

### APLICACION DE LAS LEJIAS SULFITICAS A LA INDUSTRIA DEL CUERO (SULFITO DE CELULOSA)

De todas las aplicaciones que han encontrado las Lejías Sulfiticas Residuales, es la más importante la que se basa en sus propiedades curtientes, y que trataré de estudiar en esta Segunda Parte de mi Tesis. Basándose en esta propiedad, la Industria del Curtido de Piel ha venido utilizándolas, previa purificación, conforme se va adelantando en su estudio, dándoles, dentro del mismo ramo industrial, diferentes aplicaciones.

Las propiedades curtientes de los extractos de lignina (lejía sulfítica purificada y concentrada) se conocen desde 1873, cuando, por primera vez, Mitscherlich, descubrió un procedimiento de fabricación de un producto curtiente a partir de las lejías, obtenidas por descomposición de la madera de roble por bisulfitos; la celulosa resultante se consideró entonces como "desperdicio", completamente diferente a la posición actual. Desde esta época se puso atención a este punto, despertando interés tanto a los fabricantes de celulosa como a los curtidores, y últimamente a los fabricantes de papel, según se vió ya.

Durante mucho tiempo los químicos curtidores rehusaron todo poder curtiente a estas lejías purificadas, aún en el año de 1914. Más recientemente, Wallace y Bowker, de "Bureau of Standards", de Estados Unidos, reconocieron que estas lejías contenían una cantidad suficiente de "taninos" (materias absorbidas por polvo de piel), y Wilson, químico curtidor americano, habla muy favorablemente de ellas, en la primera edición de su obra "The Chemistry of Leather Manufacture". Wilson afirma que el poder curtiente de estos extractos se debe a ácidos ligninsulfónicos, que poseen, sin duda alguna, propiedades similares a los taninos, pues son absorbidos por la piel, combinándose con ella.

En los últimos 20 años es cuando se ha estudiado más a fondo la

propiedades curtientes de estas leñas, apareciendo con frecuencia nuevas experiencias que las demuestran claramente.

Las leñas purificadas libran un extracto curtiente conocido comercialmente con el nombre de SULFITO DE CELULOSA. Como se vió al hablar de la composición química de estas leñas sulfíticas, no contienen nada de celulosa, y por consiguiente, tampoco el Sulfito de Celulosa, sino que su principal constituyente es la lignina, en forma de ácidos ligninsulfónicos. Por lo mismo, el nombre que llevan estos extractos es impropio, y es debido quizá a los procedimientos de fabricación a partir de leñas residuales del tratamiento de la madera para la obtención de la celulosa, en la fabricación del papel. No obstante esto, los curtidores conocen este producto bajo el nombre ya indicado; por consiguiente, en lo sucesivo, al hablar de Sulfito de Celulosa, se entenderá que trato del extracto curtiente obtenido a partir de las "leñas residuales de la celulosa al sulfito". El Sulfito de Celulosa se conoce también con los nombres de "Extracto de Celulosa" y "Extracto de Lignina".

## I.—PURIFICACION DE LAS LEÑAS O FABRICACION DEL SULFITO DE CELULOSA

La leña residual de la celulosa al sulfito, tal como sale de las fábricas de papel, no es apta para usarse en el curtido de pieles, pues contiene impurezas nocivas para el cuero. Las principales impurezas perjudiciales son el calcio, el anhídrido sulfuroso libre, y el fierro. La fabricación del Sulfito de Celulosa consiste, pues, en la eliminación de estas impurezas en la leña bruta.

El calcio es perjudicial al cuero porque le da una dureza que lo hace de mala calidad, combinándose muchas veces con los taninos usados en el curtido.

El  $\text{SO}_2$  libre debe eliminarse, no precisamente porque sea perjudicial en el curtido, sino porque al purificar las leñas se formarían sulfitos alcalinos que aumentarían muchísimo las cenizas del extracto curtiente, aumento que sí perjudica a las pieles.

El fierro es nocivo, pues se combina con la materia absorbida por la piel, formando compuestos de colores oscuros. Además, el Sulfito de Celulosa nunca se usa solo, sino en combinación con curtientes vegetales, y si contiene fierro, reacciona éste con el tanino vegetal, formando tanato de fierro, de colores también oscuros. En cualquiera de los dos casos, el cuero quedaría manchado, disminuyendo en calidad por su color defectuoso.

Para la fabricación del Sulfito de Celulosa, se han ideado numerosos métodos, más o menos complicados: adición a las leñas de sales crómicas, de aluminio, el tratamiento a base de cal, de  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

o  $K_2CO_3$ , acción del KCN, del azufre en solución alcalina, adición de percloruro de hierro, el tratamiento por ácidos (sulfúrico, oxálico, láctico) y concentración posterior, o bien la acción del cloro, formándose derivados quinónicos halogenados, que pueden ser después oxidados por agentes oxidantes, como  $Ca(ClO_3)_2$ , en presencia de HCl; la Koenigsberger Zellstoff Fabriken und Chemische Werke Koholit, de Berlín, trata las leñas por cloro electrolítico, en una célula de áncodos de magnetita. Según S. Hilpert, el cloro actúa por substitución, condensación, oxidación y eliminación de algunos grupos sulfonados, y estos productos clorados tienen propiedades curtientes muy **marcados**, pues da el producto más satisfactorio, aunque es incosteable comercialmente. Con este procedimiento se obtiene un extracto que contiene 30% de cloro y hasta 70% de materia curtiente.

Otro procedimiento consiste en esterificar las leñas con sulfocloruros de la serie aromática, como por ejemplo, el p-sulfocloruro tolueno. (Patente alemana).

El procedimiento electrolítico, separa el ácido ligninsulfónico libre, que va al ánodo, mientras que el calcio combinado con estos ácidos se va al cátodo, que se separa del ánodo por un **diafragma**. Por este procedimiento, se obtiene un extracto en el cual la proporción de substancias curtientes con la materia inerte es de 3 a 1; este procedimiento también es muy costoso.

Puede purificarse igualmente por diálisis, precipitando la lignina en forma de una sal alcalina del ácido ligninsulfónico; por diálisis se separan las sales cristaloides y por concentración a sequedad se obtiene un polvo café amarillento.

Todas las Patentes emitidas sobre el tratamiento de los licores de Sulfito de Celulosa, pueden clasificarse en dos grandes grupos:

1) Patentes que proceden a la purificación y eliminación de substancias que perjudican el proceso del curtido. Los ácidos ligninsulfónicos no pierden su afinidad por la piel.

2) Patentes que proceden a un mejoramiento de los ácidos ligninsulfónicos, por condensación, oxidación, cloración, etc., según algunos de los procedimientos que ya cité. Los tratamientos de este segundo grupo frecuentemente causan una obscuridad al extracto, no pudiendo utilizarlo, siendo además, por regla general, ineconómicos.

El primer grupo de tratamientos puede subdividirse a su vez en dos: a) Purificación por diálisis.—b) Separación de los no-taninos más poco deseado, eliminando el residuo en el extracto. Este método (b) se ha usado para todos los extractos del Sulfito de Celulosa que están en el mercado.

En mi concepto, todos los métodos conocidos están basados en un procedimiento de fabricación, que purifica las leñas brutas según las siguientes fases:

- A) Eliminación del SO<sub>2</sub> libre (ácido sulfuroso).
- B) Eliminación de las sales de calcio.
- C) Eliminación de las sales de hierro.
- D) Rectificación de la acidez.
- E) Concentración por evaporación, o evaporación a sequedad.

Cada una de estas fases puede efectuarse por diversos procedimientos, pero en general son los expresados a continuación.

Para disminuir las dificultades técnicas, como incrustación de evaporadores, es conveniente usar tanques de madera, para los licores fríos, y de plomo o de acero purísimo para los licores calientes, y siempre, tuberías de plomo o de acero purísimo.

**A) Eliminación del SO<sub>2</sub> libre.**—Las leñas de desperdicio se rocían sobre toberas especiales en cámaras sin gas, bajo presión reducida, en donde, prácticamente todo el SO<sub>2</sub> libre se escapa, pudiendo ser recuperado para otros fines. El aparato debe arreglarse de tal manera de utilizar el calor latente por evaporación parcial del mismo. La eliminación completa del SO<sub>2</sub> según el procedimiento americano, consiste en reducir las leñas al estado sólido, con una rapidez extrema y, ya en estado de fina división, se le pone en contacto con gases calientes. La leña extendida o parcialmente concentrada se pulveriza por medio del aire o se inyecta bajo presión a la cúspide de una torre, a la cual se introduce por debajo el gas o el aire caliente. En la base se recoge el producto en polvo extremadamente fino, que debe eliminarse a medida que se obtiene para no someterlo a un calentamiento inútil. Este estado de gran división facilita el arrastre de una parte del producto por la corriente gaseosa, que se recupera pasando el gas por cámaras separadas, o por precipitación eléctrica, según el procedimiento Catrell.

El SO<sub>2</sub>, o mejor aún, el H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, puede eliminarse en el mismo proceso de eliminación de las sales de calcio, tratando la leña con lechada de cal:



El sulfito de calcio, insoluble, se separa por filtración.

La eliminación del SO<sub>2</sub> combinado con la cal, puede hacerse con neutralización con sosa o con cal, neutralizándose así el bisulfito de calcio, que precipita como sulfito a pH = 5. La determinación del SO<sub>2</sub> titulando con I el licor al cual se han agregado varias cantidades de NaOH, muestra una pérdida de SO<sub>2</sub>, que alcanza un valor constante a 50 mgs. equivalentes de NaOH por 50 c.c. de licor.

**B) Eliminación de las sales de calcio.**—El desencajado de la leña bruta puede hacerse por varias maneras, utilizando ácidos, álcalis y sales.

Teóricamente, el desencajado con ácidos es el más conveniente. De

éstos los más indicados son el sulfúrico y el oxálico, aunque algunas veces se usa también el láctico. Pero ya en la práctica, la depuración con ácido sulfúrico presenta algunas dificultades técnicas, y el empleo del ácido oxálico, que es el que da mejores resultados, resulta incosteable por el precio de dicho ácido. En el procedimiento ácido, el calcio se separa por precipitación de la sal correspondiente, sulfato u oxalato de calcio.

Industrialmente, la depuración alcalina es la más indicada, y puede efectuarse por medio de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y por medio de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Mas raras veces se emplea  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

**Purificación con cal.**—La neutralización con cal, o con sosa y cal combinadas, es muy fácil de efectuar. La alcalinidad tiene mucha influencia en el color del extracto, pues lo oscurece bastante; acidulando el licor al ajustar la acidez al pH indicado, se aclara el color otra vez, pero esto depende muchísimo del tiempo que el licor estuvo alcalino y de la temperatura y la cantidad de álcali. Se han hecho experimentos para determinar la influencia de la temperatura y de la alcalinidad sobre la calidad del extracto, y de ellos se deduce que la ebullición en el estado alcalino, no favorece los ácidos ligninsulfónicos y origina una descomposición de los azúcares. Por consiguiente, la alcalinidad no debe ser excesiva, y sobre todo, el licor no debe permanecer alcalino por mucho tiempo, y debe evitarse la ebullición del licor mientras dure la alcalinidad, y si es posible, en cualquier momento del desarrollo del proceso.

La adición de sosa y cal, o de cal solamente, neutraliza el bisulfito de calcio, y la precipitación del sulfito de calcio formado empieza a  $\text{pH} = 5$ , y cuando se ha llegado a una alcalinidad ligera (un poco arriba de  $\text{pH} = 7$ ), por adición de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , se precipita el calcio combinado con el ácido ligninsulfónico, en forma de  $\text{CaCO}_3$ . Al mismo tiempo se efectúa la eliminación del  $\text{SO}_2$  combinado con el calcio, según expliqué en la fase anterior (A). La adición de sosa al licor, resulta perjudicial para su contenido en taninos, disminuyendo su valor curtiente, pues causa cambios químicos definidos. Es preferible por lo mismo, emplear en este procedimiento alcalino, exclusivamente cal para la neutralización.

Algunas patentes alemanas tratan la lejía con cal para precipitar algunas substancias extrañas y combinar el ácido ligninsulfónico con el calcio, y esta sal de calcio la descomponen después con  $\text{HCl}$ .

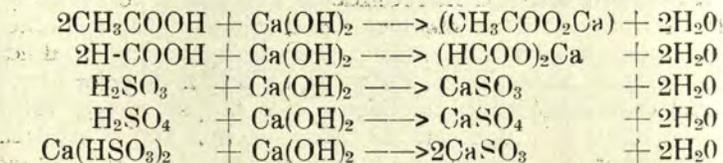
La eliminación de las sales de calcio es quizá la más importante de las purificaciones a que debe someterse la lejía, pues muchas veces se eliminan con ellas, además del  $\text{SO}_2$ , el hierro, precipitándose como hidróxido o como carbonato, por adición de álcalis o de carbonato de sodio, necesarios para la eliminación de la cal.

El calcio se encuentra en las lejías combinado con el ácido lignin-

sulfónico, formando la sal correspondiente, y con el  $\text{SO}_2$ , en forma de sulfito ácido de calcio, o bisulfito de calcio  $(\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2)$ . Se comprenderá pues, que en esta forma, puede muy bien eliminarse por el procedimiento alcalino.

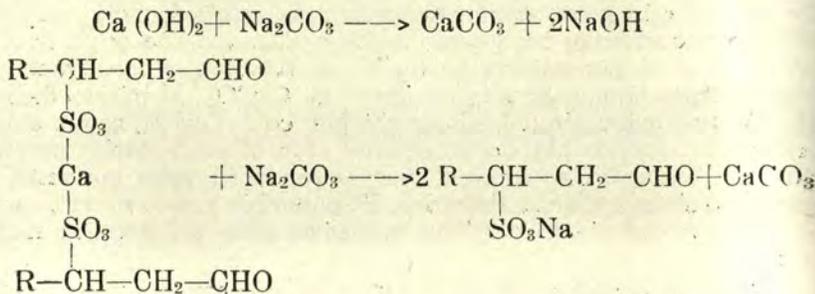
El método más antiguo, debido a Mitscherlich, y el proceso más moderno de Howard, se basan en el uso de lechada de cal, desarrollándose las siguientes operaciones:

a) Por adición de lechada de cal, se precipita el sulfito de calcio y algunas otras impurezas, según las reacciones siguientes, efectuadas en el proceso:



b) Filtración de los precipitados obtenidos. Esta operación es demasiado lenta, debido a la viscosidad propia de la lejía y a la cantidad de precipitado. La mejor manera de efectuarla es en filtros prensas, o mejor aún, en filtros de vacío. Conviene siempre hacer dos filtraciones.

c) Adición de carbonato de sodio (sosa calcinada) para precipitar el exceso de cal agregada, y transformar el ligninsulfonato de calcio en el correspondiente de sodio, eliminando así el calcio combinado con el ácido ligninsulfónico:



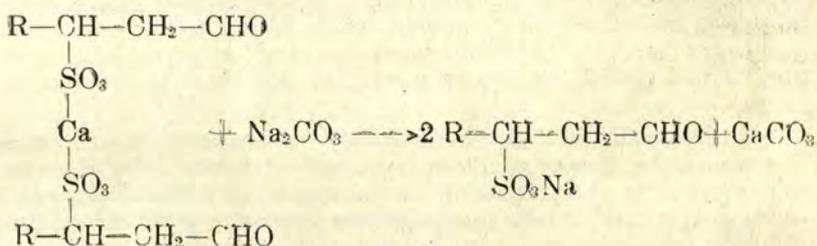
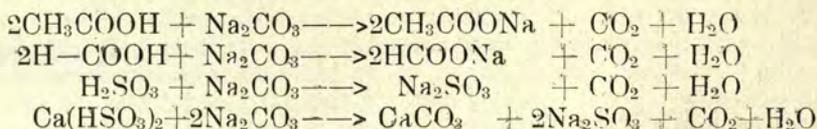
La cantidad de carbonato de sodio agregada debe ser la necesaria para alcanzar un pH de 8.5 a 9.

d) Segunda filtración para separar este nuevo precipitado.

**Purificación con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .**—La depuración de las sales de calcio por medio de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  es también por neutralización. Varios experimentos demuestran que el límite práctico de la precipitación de la cal se logra con 2% de carbonato, basándose en el 12% de sólidos totales en el licor. La neutralización se hace agregando el carbonato de sodio en

polvo y agitando bastante; la temperatura se mantiene entre 25 y 35° C. La adición del carbonato de sodio debe estar mantenida en los límites más moderados, pues de otro modo el extracto contendría demasiadas sales de sodio, es decir, muy alto en cenizas; usando 1-1.5% se obtienen buenos resultados. La acción del carbonato, como ya dije, es por neutralización de los ácidos inorgánicos y orgánicos y eliminación de la mayor parte de la cal en forma de  $\text{CaCO}_3$  (90% de  $\text{CaCO}_3$ , usando 2% de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). La cal restante se separa por acidulación con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , como  $\text{CaSO}_4$ .

Este método es el especificado por numerosas patentes alemanas, y resulta más simple y práctico que el anterior, y aun se obtienen mejores resultados, pues el extracto obtenido contiene relativamente menos materia mineral y más azúcares que en el proceso anterior, aparte de obtener un buen rendimiento. Las reacciones químicas generalmente desarrolladas en esta refinación son:



Para separar los precipitados formados, el licor se filtra como en el caso anterior y se concentra un poco, pasando después al proceso de acidulación y luego al de evaporación.

**Purificación con  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .**—La refinación por medio de sulfato de amonio es muy poco usado y por lo mismo, poco se conoce sobre este proceso. La adición de sulfato amónico se continúa hasta un contenido en  $\text{CaO}$  de 0.08%.

**C) Eliminación de las sales de fierro.**—Ya dije antes que cuando el Sulfito de Celulosa se va a usar como curtiente, es requisito indispensable que esté completamente exento de fierro, pues el cuero curtido quedaría manchado.

El fierro puede eliminarse como hidróxido y como sulfuro. La eliminación como hidróxido se efectúa junto con la eliminación del calcio,

precipítanse los dos hidróxidos a la vez. Para esto hay que agregar un poco más de álcali que el correspondiente a la precipitación del calcio solamente, y aumentar un poco el calor, cosas ambas que deben ser también moderadas, para no perjudicar el producto. La eliminación del fierro como hidróxido es la más empleada.

La eliminación del fierro puede hacerse también como sulfuro, en licores ligeramente alcalinos, precipitándolo con sulfuro de amonio. Este método es muy poco usado.

Por cualquiera de los dos métodos, la eliminación del fierro debe ser cuantitativa.

**D) Rectificación de la acidez.**—Después de las operaciones de depuración anteriores, se eliminan por filtración los precipitados obtenidos, y la leña depurada se concentra un poco por evaporación y queda lista para ajustar el pH de la misma, según el uso que se le va a dar al extracto. Cuando se usa como curtiente, el pH debe ser 2-3; cuando se usa para sulfitar los extractos curtientes vegetales (Quebracho), el pH será 5-5.5; usándolo como reductor en el blanqueo, el pH debe ser inferior a 2, etc. Sin embargo, en la fabricación del extracto el pH se ajusta entre 2 y 3, y al emplear el producto elaborado, se corrige el pH conforme a la aplicación a que se le destine. La acidulación se hace con ácido sulfúrico generalmente, raras veces con HCl, y más a menudo con ácidos orgánicos como acético, láctico u oxálico. En esta fase de la fabricación, además de ajustarse el pH al grado conveniente, se precipita el exceso de cal agregado en las fases de refinación anteriores.

**E) Concentración por evaporación, o evaporación a sequedad.**—El proceso de evaporación no tiene menos importancia que los anteriores, pues de ello dependen las buenas cualidades del producto elaborado. Sea que la leña purificada se concentre para dar el Sulfito de Celulosa líquido, o bien que se evapore a sequedad para librar el producto en polvo, el proceso de evaporación es siempre el mismo, y está sujeto a las mismas condiciones.

Para no elevar demasiado la temperatura de evaporación, ésta conviene hacerla al vacío, en cámaras evaporadoras especiales. Debido a la gran viscosidad de los licores concentrados y a su contenido en sulfato de sodio, es conveniente una circulación artificial del licor que se va a concentrar, lográndose así una evaporación más rápida y eficiente, y evitando incrustaciones.

El proceso empleado para la evaporación de estos licores es el mismo que el que se usa en la evaporación de los curtientes vegetales conocidos, pues éstos, como el Sulfito de Celulosa, son muy sensibles a las temperaturas elevadas. La evaporación generalmente se hace en evaporadores de triple efecto, hasta una concentración correspondiente a 30-35° Bé. Después se efectúa el secado en secadoras de aire calien-

te y pulverización del líquido, haciendo caer el licor, en forma de fina lluvia, en cámaras por donde circulan corrientes de gases o aire calientes.

Un sistema de evaporación que da buenos resultados consiste en poner la lejía purificada en cámaras especiales, en las cuales puede hacerse el vacío, permaneciendo la lejía en contacto continuo con un cilindro que gira sobre su eje y en cuyo interior circula vapor de agua. Se evita así un calentamiento excesivo, y la evaporación puede prolongarse hasta sequedad, sin perjuicio del producto.

Cuando se trata de elaborar el Sulfito de Celulosa en polvo, la lejía se evapora a sequedad, y el residuo seco se pulveriza en molino, hasta obtener un polvo fino. Cuando se quiere obtener el extracto líquido, se concentra la lejía hasta una densidad determinada, generalmente de 30° Bé.

El extracto líquido queda de un color café, más o menos claro según el procedimiento de fabricación usado, y el extracto en polvo es de un color café amarillento, variando también la claridad con el procedimiento empleado.

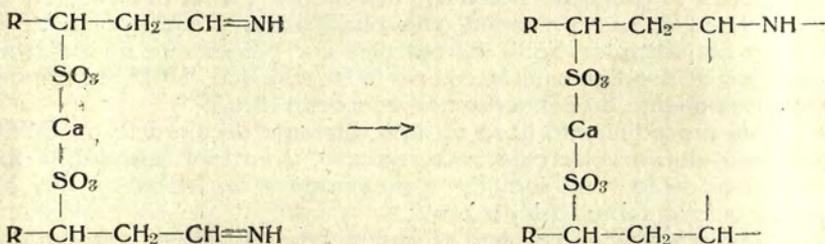
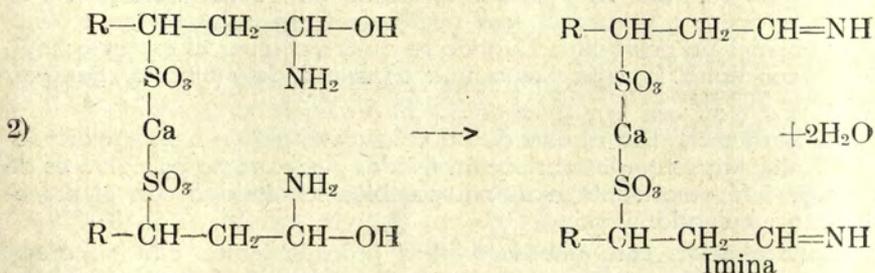
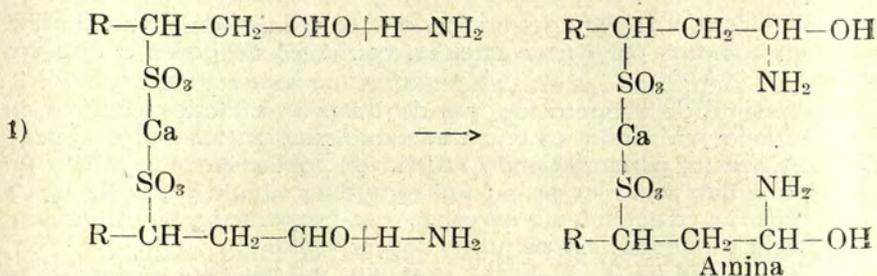
**Condensación con amoníaco.**—Los procedimientos citados antes, pertenecen al grupo de patentes catalogadas con el número (1), es decir, a aquellas que proceden a la purificación y eliminación de substancias perjudiciales. Entre las patentes que proceden a un mejoramiento de los ácidos ligninsulfónicos por condensación (Nº 2), es importante el procedimiento de condensación con amoníaco.

Este procedimiento libra un tipo diferente de extracto de Sulfito de Celulosa, de un color café rojizo natural, y un olor agradable que recuerda al de la vainillina. Estas propiedades son debidas a la acción del amoníaco sobre la lejía bruta.

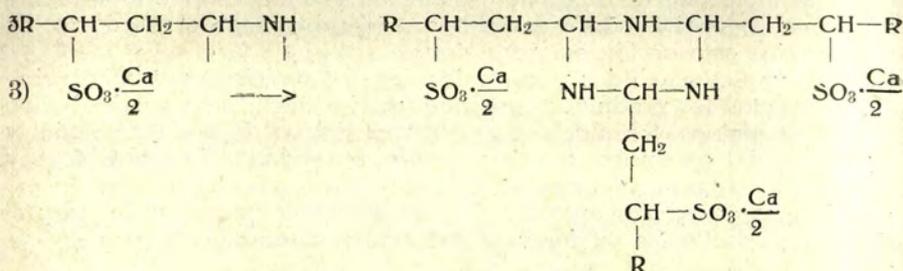
La condensación por este procedimiento consiste en agregar 2 ó 3% de amoníaco al licor caliente, debiendo tener mucho cuidado de no agregar más amoníaco, pues evitaría la separación del sulfato de calcio. Tres moléculas de ácido ligninsulfónico se condensan formando una molécula, lo cual tiende a mejorar considerablemente el producto. Se supone que esta acción es como sigue:

Los grupos aldehídos y cetónicos en el complejo, en un medio ácido, aumentan los productos de condensación difícilmente solubles. Con fenoles y aminas, los aldehídos rinden productos de polimerización, y la acción del amoníaco, amino y amido derivados, sobre aldehídos y cetonas, es de particular interés. Las reacciones efectuadas pueden expresarse esquemáticamente en el modo siguiente, suponiendo para el ácido ligninsulfónico la fórmula expresada anteriormente con el número (18):

El ácido ligninsulfónico, o mejor dicho, el ligninsulfonato de calcio, por adición de amoníaco forma una amina (1) muy inestable.



Para explicar bien la condensación, representaré la mitad de la molécula:



(En estas fórmulas y las anteriores, R representa el resto de la lignina).

Esta amina resultante fácilmente se descompone dando la imina correspondiente, con eliminación de agua (2), condensándose tres moléculas de este compuesto en una de mayor estabilidad (3). Los procesos químicos actualmente desarrollados en este procedimiento, son mucho más complicados que como lo muestran las reacciones anteriores, que sirven solamente para dar una idea de la condensación, pero algunas de las propiedades de los extractos preparados con amoníaco, principalmente sus mayores propiedades curtientes, indican algún tipo de condensación. Cuando se agrega amoníaco a una lejía de Sulfito de Celulosa, en caliente, no hay evolución de amoníaco, pero si tiene lugar una combinación; el color, el olor y otras propiedades del licor se altera.

El calcio combinado con el ácido ligninsulfónico se elimina de la manera ya explicada, transformándose el ligninsulfonato de calcio condensado, en el correspondiente de sodio.

A continuación se expresa la composición de tres muestras de extracto de Sulfito de Celulosa, fabricado por los tres procedimientos principales ya citados: refinación con cal, con carbonato de sodio y con amoníaco. La tabla muestra solamente algunas determinaciones de interés como extracto curtiente:

	A Ca(OH) <sub>2</sub>	B Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	C NH <sub>3</sub>
Humedad %.....	20.0	20.0	20.0
Taninos %.....	25.0	30.0	30.0
No taninos %.....	55.0	50.0	44.5
Calcio % .....	—	4.0	0.3
Cenizas % .....	23.0	18.0	19.0

El extracto preparado con cal no contiene calcio y tiene más materia mineral y azúcar. El preparado con amoníaco tiene un contenido en calcio muy bajo y la mejor relación taninos/no taninos.

El Sulfito de Celulosa preparado por cualquiera de los procedimientos ya explicados, queda apto para usarse en el curtido de pieles, dándole diferentes aplicaciones, según se verá un poco más adelante. Cuando se emplea exclusivamente como curtiente, con el objeto de darle "carga" para aumentar el peso del cuero y obtener mejor rendimiento, se añade al producto algunas sustancias que no perjudican el curtido. Las sustancias generalmente agragadas son Sulfato de Magnesio y Acido Oxálico; este último tiene por objeto aclarar el color de las pieles curtidas. La proporción de la mezcla es variable según los fabricantes. Una proporción muy conveniente es: Sulfito de Celulosa puro, 75%; sulfato de magnesio cristalizado, 20%; ácido oxálico, 5%.

En esta forma de combinación, más o menos, se encuentran en el comercio distintas marcas de Extracto de Sulfito de Celulosa, como Ex-

tractos Union, Hansa, Sajonia, Excélsior, Deka, Galol, etc., de patentes americanas, inglesas o alemanas generalmente. Actualmente en México se conocen dos marcas: el Curticel Huber y el extracto Cello, Nos. I y II. Todos estos productos tienen un contenido en "materia absorbida por la piel" comprendido entre 25 y 35%.

Cuando se someten al análisis algunos extractos de Sulfito de Celulosa, se ha visto que muchas veces se obtienen resultados poco favorables, y en cambio las lejías brutas, es decir, las lejías que no han sido purificadas para ser empleadas en el curtido, han dado mejores resultados analíticos. De esto se deduce que muchas veces las lejías brutas se perjudican en su valor curtiende por los métodos generales empleados para precipitar la cal, cuando se abusa mucho de la alcalinidad.

Según el procedimiento de fabricación, las propiedades físicas y químicas del extracto cambian bastante, sobre todo en los puntos siguientes:

- 1) Un color muy oscuro, u obscuridad del color del licor expuesto a la oxidación del aire, en medio no protegido.
- 2) Una higroscopicidad muy acentuada.
- 3) Un mal olor adherente al cuero.
- 4) Un contenido muy elevado en cenizas minerales.
- 5) Una pérdida del contenido de "materia absorbida por la piel".

En un producto malo, sería raro no encontrar alguno de estos inconvenientes, y lo más general es que los contengan todos a la vez.

Para evitar estos inconvenientes, es indispensable tener mucho cuidado en los procedimientos de fabricación, en cada una de sus fases. El contenido en taninos disminuye siempre algo, pero esta pérdida se compensa con la eliminación de impurezas nocivas al cuero, obteniéndose un producto que favorece muchísimo el curtido de pieles.

Como "prueba de laboratorio", fabriqué un Extracto de Sulfito de Celulosa, purificando una muestra de lejía bruta de la Fábrica de Papel de San Rafael. La lejía tenía una densidad de  $19.3^{\circ}$  Bé., correspondiente a 1.15 de peso específico. El método que seguí es el siguiente:

Calenté la lejía en baño maría, y en caliente agregué 0.8% de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (sosa calcinada) en forma sólida. Seguí calentando, y cuando cesó el desprendimiento de  $\text{CO}_2$ , agregué 0.71% de  $\text{CaO}$ , en lechada, en proporción aproximada de 0.5 Kgs. de  $\text{CaO}$  en 2 Lts. de agua; seguí calentando durante media hora aproximadamente. Dejé enfriar la lejía concentrada y filtré. El filtrado lo acidulé con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 20%, hasta obtener un pH correspondiente al rojo del Anaranjado de Metilo (3.1 a 4.4) y filtré de nuevo para separar el  $\text{CaSO}_4$  que precipitó, y una vez filtrado evaporé a sequedad, al vacío, a una temperatura máxima de  $40^{\circ}$  C. pulverizando después el producto desecado. Por este sencillo pro-

cedimiento, obtuve un polvo amarillento, de aspecto y propiedades aceptables.

A continuación, y como complemento a este capítulo, cito algunos procedimientos de fabricación y algunas de las principales patentes.

1 m<sup>3</sup> de lejía de celulosa al sulfito de densidad 6.5° Bé., se neutralizan con 7 Kgs. de CaO y se calienta; se agregan entonces 12 Kgs. de sulfuro de sodio cristalizado calentando todavía durante 45 minutos. La adición de Na<sub>2</sub>S representa entre 10 y 12% del residuo seco de la lejía. Después se filtra y se concentra el filtrado a 24° Bé. y se dosifica la cantidad de cal. Si esta cantidad es por ejemplo, de 3.2%, se agregan 1.55 Kgs. de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de 96% diluído con partes iguales de agua y 9.6 Kgs. de sulfato de aluminio, disuelto en la misma cantidad de agua, por 100 Lts. del filtrado concentrado. La cal se separa como sulfato de calcio, se filtra y el filtrado se concentra a 30° Bé. En este estado, el producto se deja secar fácilmente en tambores rotativos hasta el estado pulverulento. En lugar de sulfato de aluminio puede usarse el sulfato de sodio, NaHSO<sub>4</sub>, (Na<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, o Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.

Otro procedimiento consiste en tratar las lejías por cal a una temperatura de 130° C. hasta que los compuestos ligno-sulfonados son en parte desulfurados y las materias azucaradas se transforman en ácidos orgánicos con formación de un precipitado completo. En seguida se hace pasar ácido carbónico hasta neutralización, precipitación del carbonato y sulfito de calcio y redisolución de las substancias orgánicas anteriormente precipitadas; filtración del precipitado; concentración del filtrado y adición de la cantidad calculada de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para precipitar el calcio. Finalmente, separación del CaSO<sub>4</sub> y recuperación de las materias curtientes solubles, representadas por ácidos ligninsulfónicos y ácidos orgánicos.

Entre las patentes extranjeras más conocidas tenemos: a) Patentes pertenecientes al grupo (1) (según la clasificación ya hecha): Patente alemana No. 389549, 4 de Febrero de 1924.—Según esta patente se calientan por ejemplo 100 kgs. de lejía de 7 a 8° Bé. a la ebullición y se le agrega lentamente lechada de cal hasta reacción débilmente alcalina. Después de una media hora o una hora de ebullición se decanta y filtra el precipitado formado, compuesto de sulfito y sulfato de calcio, de hidrato férrico, y de productos orgánicos de alquitrán. El filtrado claro se calienta de nuevo a ebullición y se le agrega Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en cantidad suficiente para transformar la sal de calcio en sal de sodio, es decir, hasta que una parte de lejía filtrada no precipite más con Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ni con BaCl<sub>2</sub>, lo cual requiere 2.5 kgs. de carbonato aproximadamente. Después de 1 ó 2 horas de ebullición se filtra el carbonato de calcio precipitado, y la solución clara se evapora hasta una concentración deseada. En seguida se acidula el extracto concentrado con 4.25 kgs. de HCl al 20%, agitando constantemente y calentando a 30-40° C. Después

de agitar hasta enfriamiento completo, el producto puede usarse como curtiente.

Patente americana No. 1592062. 25 de Febrero de 1922. Este procedimiento consiste en pulverizar finamente las aguas residuales, en el aire para eliminar los elementos gaseosos y para oxidar otros, y en seguida tratar el líquido por óxidos alcalino-térreos en cantidad suficiente para descomponer el ácido sulfuroso reversible, en combinación con las sustancias disueltas de la madera, para aumentar la eliminación de S como monosulfito. Finalmente, se filtra el líquido básico para eliminar las sustancias insolubles. El filtrado concentrado se trata por la cantidad necesaria de  $H_2SO_4$  para convertir las sales orgánicas en ácidos orgánicos que representan los agentes curtientes, y para precipitar los constituyentes alcalino-térreos. Se filtra el líquido concentrado y se ajusta a la concentración deseada.

Patente americana No. 1592063. 16 de marzo de 1923.—Según esta patente se preparan los extractos de Sulfito de Celulosa conteniendo sea la totalidad de sus constituyentes básicos, o solamente una porción dada, bajo forma de magnesio, neutralizando los líquidos sulfíticos residuales de débil concentración, por un compuesto alcalino-térreo que forma sulfatos y sulfitos insolubles. Se concentra el extracto y se trata con una solución concentrada de sulfato de magnesio, con el objeto de efectuar doble descomposición por la cual la magnesia queda en el líquido concentrado, mientras que los otros constituyentes básicos se separan como sulfitos insolubles finamente divididos que se eliminan por depósito o por clarificación. Este es un extracto que contiene compuestos magnesianos.

Patente americana No. 1629448.—Este procedimiento trata el licor de sulfito con cal a  $130^\circ C.$  hasta que los componentes ligninsulfónicos del licor son desulfurados parcialmente y los componentes azucarados se convierten en ácidos orgánicos, con formación de un precipitado complejo, infiltrando  $CO_2$  a través de la masa hasta neutralización; luego se precipita carbonato cálcico y sulfito de calcio y redisolviendo algunos precipitados orgánicos y filtrando para eliminar el precipitado. el filtrado lo concentran y lo tratan con ácido sulfúrico equivalente al contenido en calcio, precipitando el sulfato de calcio, formándose así una materia curtiente soluble que contiene ácidos ligninsulfónicos en combinación con ácidos orgánicos.

En el segundo grupo de patentes tenemos las siguientes:

Patente italiana No. 336744. Agosto de 1935.—124 gms. de ácido ligninsulfónico ( $35^\circ B.$ ), 24 gms. de 4.4-dioxi-difenilsulfona y 10 gms. de formol se calientan a  $130^\circ C.$  durante 2-4 horas. Diluyendo y ajustando a  $pH = 3$ , se obtiene una solución que puede utilizarse como curtiente.

Diversas sustancias curtientes del Sulfito de Celulosa. Patente ale-

mana No. 578421.—El método se caracteriza: a) Tatando primeramente el licor a 15° C. con Formol, luego con oxilato o peróxido de sodio, y eventualmente con  $H_2SO_4$ ; b) Tratando el Sulfito de Celulosa con  $NaHSO_3$  y después con  $CH_2O$  y  $Na_2O_2$ .

En el tratamiento del licor con  $CH_2O$ ,  $Na_2O_2$ ,  $H_2SO_4$  y  $Na_2CO_3$  se obtiene una substancia parecida al Quebracho, y en el tratamiento de  $NaHSO_3$ , se obtiene muy parecida a la Algarabilla. Cuando se trata el licor con  $CH_2O$  y  $Na_2O_2$  solamente, se obtiene un producto propio para un curtido adicional del cuero para suela. Si la substancia curtiente es destinada para el tratamiento de cuero suave, entonces se calienta el producto final, precipitándose los carbohidratos y las resinas. En una experiencia, el licor purificado de 30-32° Bé., se trató agitando con una solución de 40% de  $CH_2O$  a 15° C. Se mezcló después con una solución acuosa de  $Na_2O_2$ , se obtiene así una substancia curtiente que puede calentarse en baño maría a 80° C. y que es propia para el curtido final del cuero para suelas. Si a un licor purificado se ha agregado  $CH_2O$  y  $Na_2O_2$ , se agregan  $H_2SO_4$  de 66° Bé., y  $Na_2CO_3$  cristalizado, se obtiene un curtiente que produce un cuero suave de color amarillo. Tratando el licor, agitando, con  $NaHSO_3$  a 15° C. y agregando por orden las siguientes substancias:  $CH_2O$ ,  $Na_2O_2$ ,  $H_2SO_4$  de 66° Bé. y  $AlCl_3$  y calentando después durante media hora a 80° C., se obtiene un curtiente café propio particularmente para el curtido de cueros para suela. Un curtiente de color amarillo se obtiene tratando el licor a 15° C. sucesivamente por  $NaHSO_3$ ,  $CH_2O$  (solución al 40%),  $Na_2O_2$  y ácido láctico y calentando la mezcla.

Patente alemana No. 441770. Marzo 12 de 1927.—Se obtienen materias curtientes artificiales condensando la lejía de Sulfito de Celulosa concentrada con azufre en solución alcalina en proporciones tales que se obtenga la mayor parte de productos solubles. Una mezcla de 500 partes de lejía bruta de Sulfito de Celulosa, concentrada a 75% de residuo seco, de 80 partes de S finamente pulverizado, de 150 volúmenes de lejía de sosa (400 gms. de  $NaOH$  por litro) y 150 volúmenes de agua, se calienta con agitación constante, en refrigerante de reflujo a 115 grados C., hasta que el desprendimiento de  $H_2S$ , intenso al principio, cese después; el producto de la reacción se diluye con agua que tenga la menor cantidad posible de insolubles y se evapora a sequedad después de neutralizada. El producto así obtenido tiene 11% de S y da en solución acuosa acidulada y diluida con una solución al 1% de percloruro de hierro, un precipitado flocculento.

## II.—DIFERENTES EXTRACTOS DE SULFITO DE CELULOSA Y SUS CARACTERISTICAS

Los extractos de Sulfito de Celulosa encontrados en el comercio pueden clasificarse en dos grupos: 1) Extractos de Celulosa en polvo; 2) Extractos de Celulosa líquidos.

**Extractos de Sulfito de Celulosa en polvo.**—Estos extractos se obtienen por evaporación de las lejías purificadas, hasta sequedad o bien hasta obtener una concentración avanzada, obteniéndose por enfriamiento una masa dura, que se sujeta después a la trituración, hasta obtener un polvo fino de color café claro o amarillento.

Bajo esta forma sólida, el extracto es más cómodo por lo que se refiere al transporte, que puede hacerse en sacos de algodón revestidos interiormente de papel parafinado. Por otra parte, su precio es naturalmente más elevado que el de los extractos líquidos, pero la ventaja anterior compensa esta diferencia en precio. La evaporación a sequedad hace perder muchas veces algunas de sus cualidades, pues casi siempre aumenta el porcentaje de "no taninos", disminuyendo el correspondiente a "taninos"; ya dije antes la manera de lograr el menor perjuicio posible.

La tabla siguiente muestra el análisis de tres productos diferentes, que pueden tomarse como tipos de un buen extracto de Sulfito de Celulosa en polvo:

	Americano (amarillo claro)	Francés (am. castaño)	Alemán (am. negro)
Sólidos Totales.....	96.7	94.6	93.5
No Taninos.....	66.7	62.4	55.7
Taninos.....	30.0	32.2	37.8
Agua.....	3.3	5.4	6.5
Acidez (en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ).....	1.5	0.7	0.6
Cenizas.....	11.1	14.3	12.7
Cal.....	9.8	0.6	7.3
pH de la solución analítica.....	5.9	6.6	6.4

Comercialmente es más solicitado este producto en la forma sólida ya explicada.

**Extractos de Sulfito de Celulosa líquidos.**—Estos extractos se obtienen por concentración de la lejía purificada. La concentración se hace por evaporación al vacío, y es generalmente a 30° B., por ser esta concentración la más cómoda para su trabajo. Las propiedades de estos extractos son las mismas que las del extracto en polvo, si bien las cualidades curtientes se perjudican menos por sufrir menos calentamiento que

los otros, pero son menos solicitados, pues presentan más dificultades para el transporte y más molestias para su manejo.

A continuación pongo el análisis de algunos extractos líquidos:

	Acidez		Solubles Totales	No		Agua	Cenizas	pH
	cm <sup>3</sup> x 1cm <sup>3</sup> extrac.	Grados Bé		Taninos	Taninos			
Alemán (Ex. Deka) .....	4.4	30.5	51.8	37.9	13.9	48.2	10.6	3.9
Americano (Super-Spruce)..	7.8	30.0	52.5	28.6	23.9	47.5	3.4	2.0
Inglés (Wood Extract).....	0.9	31.0	52.9	37.3	15.6	47.1	7.7	3.8
Francés (Quicktan R. T).....	5.6	28.0	49.1	26.0	23.1	50.9	1.5	3.0

**Características de un buen extracto de Sulfito de Celulosa.**—Para apreciar el valor de un extracto de celulosa, deben tenerse presentes, como más importantes, las cualidades siguientes:

a) **Cenizas.**—Las cenizas deben ser lo más bajas posibles, pues las sales minerales impiden la penetración del tanino en las pieles, y por otra parte aumentan las cenizas del cuero. Para los cueros fuertes y lisos, no se acepta un contenido en cenizas superior a 1.60%. Además un porcentaje bajo en cenizas es una garantía de la buena eliminación de la cal contenida en las lejías, y que es perjudicial para el curtido por imposibilitar la penetración, como ya se dijo. El contenido en cenizas en los extractos de castaño es aproximadamente 1% y para los de quebracho, entre 2 y 3%. Lo ideal para un extracto de Sulfito de Celulosa sería tener un porcentaje de cenizas no mayor que el de los extractos vegetales, pero la purificación de la lejía, principalmente en la depuración de las sales de calcio, necesita usar muchas substancias que aumentan el contenido en el extracto terminado. Para el Sulfito de Celulosa puro, se admite un contenido en cenizas no mayor de 15%, a pesar de que es ya un porcentaje elevado. En la parte referente a la fabricación de estos extractos, expliqué que se acostumbra mezclar el extracto con algunas sales, con el objeto de aumentar el peso de las pieles curtidas con dichos extractos; este aumento, como se comprenderá, ocasiona también un aumento en el porcentaje de cenizas.

b) **Acidez.**—Una acidez débil es necesaria para dar a la piel un hinchamiento suficiente durante la absorción del tanino. Los ácidos orgánicos, por débiles, son deseables, pues no deterioran al cuero, pero hay que evitar la presencia de mucho HCl o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> libres, como se encuentran a veces en los taninos sintéticos. En los extractos cuyo pH es muy bajo, se comprueba que la acidez es inofensiva. El carácter débilmente ácido de los agrupamientos sulfónicos contenidos en estos Extractos de Celulosa, comunican al jugo un pH muy débil, que a su vez debe dar al licor curtiente y al cuero, un color más claro.

c) **El pH.**—El pH tiene grande importancia en los extractos curtientes. Más adelante trato especialmente de la influencia del pH en los

licores de Sulfito de Celulosa, y por ahora me concreto a decir que el mejor pH para un Extracto de Celulosa, que se usa como curtiente, es el comprendido entre 2 y 3.5, según la naturaleza de los otros extractos en mezcla.

d) **Los no-taninos.**—La proporción de no-taninos en los Extractos de Celulosa es un poco mayor que en los otros extractos. Las substancias clasificadas como no-taninos, por el Método de Análisis Oficial, no comprende, en ciertos Extractos de Celulosa, los productos minerales, como en los taninos sintéticos, que contienen generalmente un 8 a 12% de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  en las cenizas.

Los no-taninos son substancias orgánicas que parcialmente pueden transformarse en taninos por hidrólisis, y por lo mismo, muy lentamente absorbidos por la piel, según lo comprueban Schultz y Wilson. Por esta razón, no debe darse poca importancia a los no-taninos, ya que, por una parte, esas materias no curtientes, sin tener acción definida sobre las fibras de la piel, son absorbidas en mayor o menor cantidad, y por otra parte, esos no-taninos se convierten con el tiempo y por hidrólisis en taninos.

Se ha comprobado que los no-taninos pueden determinar la rapidez y la intensidad del curtido. Según Wilson, se puede explicar de la siguiente manera la influencia de los no-taninos sobre el desarrollo y rapidez de difusión: los taninos y ciertos no-taninos se combinan con la materia cológena, pero el compuesto cológeno-tanino es muy estable, mientras que los compuestos cológeno-no-taninos, son fácilmente disociados; los no-taninos, teniendo un peso molecular menor que el correspondiente a los taninos, se difunden más rápidamente en la piel, si bien que los taninos, que se difunden más lentamente, llegan a un punto próspero para fijarse con la materia colágena; sin embargo, no hay posibilidad de que esto suceda, porque ya hay no-taninos, y entonces el tanino, que sin eso quedaría fijado en la superficie de la piel, puede avanzar al interior, aumentando así la penetración; en el compuesto cológeno-tanino, siendo el más estable, el tanino reemplaza a los no-taninos, tan rápidamente como se hidrolise el compuesto cológeno-no-taninos.

Por otra parte, en los extractos de Sulfito de Celulosa hay casi siempre en los no-taninos, un 6 a 7% de azúcares, que por fermentación dan ácidos orgánicos favorables al curtido.

Una explicación más clara de la influencia de los no-taninos sobre la penetración del tanino en la piel, la da el profesor Vittorio Casaburi, con un ejemplo un tanto burdo. Casaburi compara la piel lista para el curtido, con una grande pared transversal y con conductos en todos sentidos; los taninos los compara con individuos muy pequeños, que, estando atraídos hacia los conductos de la piel, se presentan a su entrada, tratando de penetrar al interior. Si no hay, al mismo tiempo, al-

gún control en los individuos, y si son muy numerosos para el tamaño de los conductos, las aberturas de éstos serán tapadas rápidamente, y por lo mismo los otros individuos que llegan después no pueden penetrar ya. Esto no acontece, desde luego, si otros individuos (no-taninos) se encargan de controlar el movimiento de los taninos, penetrando primero en la piel, abriéndoles paso. (Leather World).

La rapidez del curtido, en la práctica, depende pues, de la rapidez con que el tanino penetra y se fija en la piel, y por lo mismo, de la cantidad, de no-taninos que regulan el movimiento de los taninos.

Una característica del Sulfito de Celulosa empleado como curtiente es un porcentaje muy alto de no-taninos, pues es el que tiene mayor este porcentaje entre todas las substancias que se usan como curtientes. Esta característica es pues, indispensable en un buen Extracto de Sulfito de Celulosa, pues con ella el extracto tiene la propiedad, al usarlo en mezcla con otros curtientes vegetales, de evitar que el cuero curtido rápidamente, no sea curtido más que en sus partes exteriores, quedando el centro inatacado por el tanino. En este caso, y siempre que el defecto no sea muy grave, hay que aumentar mucho la concentración de los baños siguientes, lo que es poco costeable, además de perjudicial, inconvenientes que se evitan con el uso de un buen Extracto de Sulfito de Celulosa.

La cantidad de no-taninos, no debe ser sin embargo, muy elevada, pues ocasionaría una disminución en el porcentaje de taninos. Lo ideal para un Extracto de Celulosa, sería un 25-30% de no-taninos, pero rara vez contienen este porcentaje, siendo generalmente comprendido entre 50 y 65%.

e) **Taninos.**—Como en todas las substancias curtientes, la cantidad de taninos es de suma importancia. El Sulfito de Celulosa no contiene verdaderos taninos, sino "materia absorbida por la piel", de propiedades similares a los taninos. Más adelante tengo oportunidad de explicar esta diferencia.

Bien sabido es que los taninos propiamente tales son los verdaderos agentes curtientes, de aquí que su porcentaje sea indispensable para la calidad del extracto. En el Sulfito de Celulosa, la materia absorbida por la piel, es muy poca comparada con los taninos de los extractos curtientes vegetales más usados, pero el hecho de que los Extractos de Celulosa nunca se usan solos, en el curtido, sino siempre en mezcla con otros curtientes, hace esta desventaja de poca importancia, ya que, el porcentaje de taninos en el Sulfito de Celulosa, aunque sea poco, aumenta de todos modos el porcentaje de taninos de la mezcla. La cantidad de taninos generalmente contenida en los Extractos de Celulosa que se encuentran en el comercio, varía entre 25 y 35%. Más raras veces se encuentran porcentajes mayores.

La relación taninos/no-taninos es también importante. Esta relación, en el Sulfito de Celulosa, es también muy pequeña en comparación con la de los extractos vegetales, pues nunca llega a ser mayor de 4. La relación más conveniente es la comprendida entre 2.5 y 3.5, pero es poco frecuente encontrar un Extracto de Celulosa con una relación mayor de 2.

f) **Impurezas diversas.**—Mientras que una cantidad moderada de no-taninos no es desventajosa en los Extractos de Celulosa, por el contrario es perjudicial la presencia de ciertas impurezas, principalmente sales de calcio y fierro, como expliqué ya al hablar de la fabricación de estos extractos. Un buen Extracto de Celulosa debe estar prácticamente exento de calcio, y sobre todo, no debe contener fierro. La presencia de fierro debe investigarse en las cenizas, puesto que las propiedades coloidales del Sulfito de Celulosa, pueden, en un extracto líquido, ocultar el fierro a todos sus reactivos usuales. El calcio se investiga generalmente también en las cenizas, aunque puede determinarse directamente en el licor. Un buen Extracto de Sulfito de Celulosa no debe desprender  $H_2S$  por calentamiento, como indicio de la presencia de sulfuros.

g) **Varias.**—El color del extracto de Sulfito de Celulosa debe ser no muy subido. El color más gustado del extracto en polvo es el amarillo, y del extracto líquido, un café claro; los extractos con colores oscuros son poco solicitados. El color del extracto depende de los procedimientos seguidos en la fabricación, y principalmente de la acidez; un pH bajo da al producto un color claro.

Finalmente, un buen Extracto de Sulfito de Celulosa debe precipitar abundantemente con el reactivo de gelatina. Este reactivo se prepara disolviendo 10 gms. de gelatina (previamente hinchada en agua) y 100 gms. de  $NaCl$  en 1 litro de agua. Esta prueba sirve para diferenciar los taninos de los no-taninos. La solución de gelatina no debe añadirse en exceso, pues de otra manera la precipitación no se lograría. La mejor manera de efectuarla es agregando algunas gotas del reactivo a 5 c. c. de la infusión del tanino.

### III.—EXPERIMENTOS DE CURTIDO CON SULFITO DE CELULOSA

Los experimentos de curtido con Sulfito de Celulosa han sido muy numerosos y variados y han servido todos, unos más, otros menos, a conocer mejor las propiedades del Sulfito de Celulosa aplicables en el curtido de pieles, principalmente las propiedades curtientes de estos extractos, que trataré más adelante.

Dar a conocer en esta Tesis todos los experimentos que se han hecho, sería pasarme de los límites a que debe sujetarse este trabajo. Por esta

razón, he escogido algunos que, por presentar mayor comprensión y mayor facilidad de deducción, me parecieron interesantes. Después de éstos, citaré los experimentos de curtido que yo mismo hice en el laboratorio, con el objeto de completar la teoría con la experiencia propia.

F. Stather y O. Endish, han hecho muchas investigaciones sobre el Sulfito de Celulosa y principalmente sobre sus propiedades curtientes. Una de las investigaciones referentes al poder curtiente del Sulfito de Celulosa la hicieron con 4 muestras diferentes de Sulfito de Celulosa de fabricación alemana. Compararon estas muestras con extractos vegetales y encontraron que el Sulfito de Celulosa tiene una relación de taninos a no-taninos muy poco favorable (0.9 a 1.13). Las cenizas de estos extractos varían de 2.6% a 10.3% y contienen sobre todo, sulfato de sodio, cloruro de sodio, y pequeñas cantidades de cal (0.27-0.86%), óxido férrico (0.003-0.14%), óxido de magnesio y aluminio. El extracto con un contenido muy bajo en cenizas contiene compuestos de amonio. Los valores del pH (de 2.29 para el que tiene compuestos de amonio, hasta 3.86) son más bajos que los de la mayor parte de los extractos vegetales, el color, excepto para el que tiene compuestos de amonio, es moderadamente claro.

Las experiencias de curtido con estos extractos, se hicieron con piel de ternera descalcada, cambiando gradualmente la concentración de taninos durante 32 días de 0.4% a 4.4%. Los materiales usados fueron: Extracto de Celulosa puro, una mezcla de  $\frac{1}{3}$  de quebracho natural seco  $\frac{1}{3}$  de castaño y  $\frac{1}{3}$  de roble; y otra mezcla de la mezcla anterior con 50, 25 y 10% de Extracto de Celulosa (sobre el contenido en taninos). Las pieles se lavaron 30 minutos con 300% de agua, se escurrieron y se secaron. Los cueros de Sulfito de Celulosa no tuvieron todas las características del cuero, quedando duros y de grano quebradizo. Los cueros curtidos con la mezcla de taninos vegetales y Sulfito de Celulosa, se asemejan a los curtidos con taninos vegetales y mientras menor era la proporción de Sulfito de Celulosa, el color era más claro. Los cueros curtidos con Sulfito de Celulosa solo, o parcialmente curtidos con Sulfito de Celulosa, tienen mayor cantidad de cenizas que los otros. Los rendimientos y grados de curtido de los cueros vegetales fueron mucho mayores que los de los cueros de Sulfito de Celulosa-tanino vegetal. Esto se debe en parte a la acción solubilizante del Sulfito de Celulosa sobre el quebracho, que utiliza el tanino del quebracho compensando la poca acción curtiente del Extracto de Celulosa.

Así pues, mientras el uso del Sulfito de Celulosa en la práctica, probablemente causa una pérdida en el grado de curtido, como se ha visto ya, parecería que puede reemplazar muchos taninos vegetales. Sin embargo, el Sulfito de Celulosa aumenta la acidez del cuero, y no actúa en presencia de acción ácida libre y fuerte. El Sulfito de Celulosa solo, da un cuero débil, más delgado que el cuero vegetal. En conse-

cuencia la resistencia a la tensión es mayor y el alargamiento menor. Pero la adición del Sulfito de Celulosa, a taninos vegetales no afecta la resistencia a la tensión y el alargamiento. La temperatura de contracción o encogimiento y la estabilidad en agua caliente (Fahrion) del cuero de Sulfito de Celulosa, son más bajas que las de los cueros vegetales. La adición de Sulfito de Celulosa a taninos vegetales origina una ligera pérdida en la temperatura de contracción, pero no tiene efecto, o por lo menos muy poco, sobre la estabilidad en agua caliente.

Otros experimentos de curtido interesantes son los efectuados por Rasmussen. Las pieles se sujetaron a un precurtido de 18 días, en 7 licores, cambiando la concentración de los mismos de 0.4 a 6.0° Bé. Los licores se prepararon con mezclas de quebracho sólido ordinario con 2 ó 5 partes de Extracto de Celulosa líquido, con y sin la adición de 2% de Tanigan O sobre el peso de los extractos. El Sulfito de Celulosa empleado en estas experiencias se preparó por la patente Cross, con bisulfito de amonio, pues se ha comprobado que esta patente libra un producto con muy pocas cenizas. Las pieles se tamborearon varias veces separadamente durante 48 horas en 8 licores diferentes de 18° Bé. y pH = 3 y temperatura de 35° C. Las mezclas de extractos curtientes fueron: quebracho-Sulfito de Celulosa, 1:2 y 1:5; mimosa  $\frac{1}{2}$  y castaño  $\frac{1}{2}$ ; y las mismas cuatro mezclas con 2% de Tanigan O. Después del recurtido los cueros se dejaron durante 1 hora en licor de 1° Bé. de la misma composición que el usado para el recurtido. Después se prensaron y se secaron.

Los cueros de mimosa tenían un bonito color claro, mientras que los de castaño quedaron un poco oscuros; los de Tanigan fueron los más oscuros, los cueros de 1:2 y 1:5 quebracho-Sulfito de Celulosa, tuvieron 66.6 grados de curtido y 58.0 respectivamente. La adición de Tanigan en el precurtido disminuye un poco el grado de curtido. La adición de castaño o mimosa después del curtido, aumenta el grado de curtido; el aumento fué mayor cuando se usó menos quebracho en el precurtido. Excepto para el cuero precurtido con la mezcla quebracho-Sulfito de Celulosa 1:5, los grados de curtido fueron todos mayores de 63. Todos los cueros fueron satisfactorios en apariencia, color y solidez. De aquí que en la práctica una buena parte del tanino vegetal se substituya con Sulfito de Celulosa.

W. Vogel experimentó un curtido con Sulfito de Celulosa usándolo solo. Una de sus experiencias consistió en curtir pieles de vaca, ternera, etc., solamente con Sulfito de Celulosa. Para esto la piel debe ser desencalada y piclada. Las pieles ya picladas se tamborearon con licores de Sulfito de Celulosa empezando a 5-6° Bé. y aumentando gradualmente la concentración hasta 13-15° Bé. El curtido se continúa hasta que ya no disminuya la concentración del licor; se agregó después una pequeña proporción de aceite. Después de curtidas, las pieles se lavaron y se sujetaron a las operaciones de acabado ordinarias.

Los cueros curtidos con Sulfito de Celulosa solo, quedaron de un color gris pálido o café pálido y un poco agrietados y de fibra corta, sobre todo en las extremidades; sin embargo, lavándolos bien y engrasándolos bien, quedaron suaves. La piel de vaca curtida tuvo 33-46 grados de curtido, es decir, cerca de la mitad del correspondiente al curtido vegetal. El tanino es fijado firmemente en la fibra. El pH del extracto acuoso es aproximadamente 3, lo que indica la presencia de ácido fuerte y en cantidad.

Por numerosas experiencias se ha demostrado que los mejores resultados en el curtido de pieles se obtiene con el Sulfito de Celulosa preparado por el procedimiento de condensación con amoníaco descrito antes, y los experimentos siguientes se hicieron con estos extractos:

Las pieles escogidas fueron para cuero para suela y se tomaron de la cola y de los lados de la línea media de la piel original (10 cm. de la cola y 20x20 cm. de cada lado de la línea media), y se cortaron en cuadros. Se lavaron en agua y se desencalaron completamente con bisulfito de sodio hasta reacción neutra a la fenoltaleína. Estas pieles se curtieron en los licorés de prueba, y la relación del curtido se estimó observando la extensión completa del color.

La tabla siguiente da el análisis completo de los cueros curtidos con extractos de amonio-lignina, bajo condiciones óptimas. El cuero contiene generalmente de 0 a 5% de cenizas, 95% de las cuales pueden eliminarse con agua; por lo mismo es fácil preparar un cuero para suela con un contenido normal en cenizas; por supuesto, es necesario dar el llenado usual después del lavado. La materia soluble en agua es menor que en las suelas curtidas con taninos vegetales. Los taninos del Extracto de Lignina se combinan firmemente con la substancia piel, y no se hidrolizan ni aun con un remojo prolongado en agua caliente.

**Análisis de cueros curtidos con Extracto de Amonio-Lignina, con 26% de taninos.**

	50 % Extracto	200 % Extracto
Humedad.....	10.48 %	11.51 %
Cenizas.....	0.81 „	0.46 „
Cenizas después de eliminar sólidos solubles .....	0.20 „	0.27 „
Diferencia (Cenizas solubles).....	0.61 „	0.19 „
Grasa.....	1.19 „	1.20 „
Nitrógeno.....	9.45 „	8.54 „
Substancia piel (Nx5.62).....	55.1 „	48.0 „
Tanino fijado.....	21.8 „	34.79 „
Solubles en agua.....	13.24 „	4.51 „
Grado de curtido.....	41.00	72.4
Prueba del pH (Innes, valor diferencial).....	3.5—2.9 = 0.6	3.75—3.25 = 0.5

El "valor diferencial" de Innes es la diferencia del pH del extracto acuoso del cuero, diluído 10 veces, y el pH del mismo extracto sin diluir. Este valor es normal y no indica la presencia de ácido fuerte libre. Esto es también una prueba que el grupo  $\text{SO}_2$  en los Extractos de Lignina no sufre hidrólisis.

Con el objeto de estudiar si había alguna dificultad respecto al uso continuo de los licores de Sulfito de Celulosa debido al alto contenido en no-taninos, se hicieron una serie de pruebas que consistieron en curtir consecutivamente en el mismo licor de Extracto de Lignina, usando un exceso de licor, 3 lotes separados de piel piclada. Los cueros se lavaron después, se secaron y se analizaron y la composición del licor se determinó al final de cada prueba. El contenido en taninos del licor decrece después de cada prueba, mientras que los no-taninos, permanecen casi constantes.

Durante estas pruebas de curtido, hubo un curtido fraccionado con partículas progresivamente más pequeñas, y se hicieron tentativas de distinguir estas partículas cromatográficamente bajo la luz ultra-violeta, haciendo el análisis cromatográfico de acuerdo con la técnica de Grassmann. Los resultados están en la tabla siguiente:

#### Análisis Cromatográfico de Varios Extractos:

- Castaño: Parte ancha, café oscuro, luego azul violeta.  
Totanin: Parte café-azulada, luego azul blanca, luego violeta.  
Hansa H: (Sulfito de Celulosa): Parte azulada, luego azul blanca. y luego violeta.  
Hansa D: (Sulfito de Celulosa): Parte azul-blanca, con tendencia a verde, luego azul y finalmente violeta.  
Svitanid: Parte ancha café, luego azul-blanca, luego violeta.

Se verá que el Extracto de Amonio-Lignina es similar al de castaño, y si los licores se examinan después de las sucesivas pruebas de curtido, la fluorescencia azul-blanca disminuye progresivamente. El licor original poseía el azul-blanco con un tinte café, pero al proceder el curtido desapareció la fluorescencia azul-blanca y el licor usado tenía sólo una fluorescencia café oscura. Puede concluirse entonces que la materia curtiente del Sulfito de Celulosa tiene esta fluorescencia azul-blanca.

Experimentos de precurtido: Estos experimentos de precurtido se hicieron con un extracto líquido de Sulfito de Celulosa, No. 1, cuyas especificaciones están en el análisis siguiente:

	No. 1	No. 2
Grados Baumé .....	29.80	30.00
Peso Específico.....	1.261	1.263
Sólidos Totales.....	53.13 %	53.00 %
Sólidos Solubles.....	53.13 "	53.00 "
Taninos.....	28.33 "	28.79 "
No-Taninos.....	24.80 "	24.21 "
Insolubles.....	0.00 "	0.00 "
Agua.....	46.87 "	47.00 "
Cenizas.....	4.13 "	3.53 "
Cal como CaO.....	0.34 "	0.22 "
Magnesia como MgO.....	1.89 "	1.47 "
Fierro y aluminio como R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	0.27 "	.01 "
Fierro como Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	0.01 "	0.005 "
Acido (acético).....	2.28 "	3.61 "
pH (potencia analítica).....	3.50	2.86

Las pieles de buey crudas y saladas que se usaron en estas pruebas se cortaron en tiras de 8 pulgadas de ancho y 10 de largo y cada una fué marcada para identificar su colocación en la piel. Las pieles se sujetaron a lavado, remojo, descarnado, encalado, y demás operaciones usuales, después de lo cual se pusieron en agua fría durante la noche para quitarles el exceso de cal, y se desencalaron después en un baño débil de ácido láctico. En estas condiciones, las pieles se pusieron sucesivamente en Sulfito de Celulosa conteniendo  $\frac{1}{2}$ , 1, y  $1\frac{1}{2}$ % de taninos respectivamente, dejándolas 24 horas en cada solución. Los licores se agitan frecuentemente con agitadores mecánicos. Las pieles que venían del tercer licor de Sulfito de Celulosa se golpearon fuertemente y tenían un grano dorado y claro. Después se sujetaron a un curtido con licores consistentes en una mezcla de  $\frac{1}{3}$  quebracho,  $\frac{1}{3}$  madera de castaño, y  $\frac{1}{3}$  corteza de roble. El primer licor se mantuvo a una concentración aproximada de 2% de taninos, y esta concentración se aumentaba poco a poco hasta un 4%, con los otros licores. Las pieles se trataron así con 7 licores, permaneciendo en cada uno 48 horas. Una vez completo el curtido de las pieles se colocaron en unos baños conteniendo 6% de taninos (aproximadamente 70° Bk.) durante 7 días, y después las pieles se lavaron, se blanquearon, aceitaron y secaron. El tiempo total de curtido fué de 24 días.

Se hicieron otras pruebas con licores de la misma concentración y composición, pero sin el precurtido con Sulfito de Celulosa. Como era de esperarse, la concentración alta de los primeros licores, ocasionó una penetración tardía y grano grueso. Se hicieron pruebas ulteriores con bajas concentraciones en taninos ( $\frac{1}{4}$ %) y las pieles tuvieron que estar 40 días en los licores para convertirse en cuero del mismo grado de curtido que las producidas con el precurtido.

Se hicieron también pruebas con extracto de quebracho (50%) y

50% de Sulfito de Celulosa, de la misma manera descrita; las pieles tardaron 28 días en curtirse.

El color, la apariencia en las fibras, propiedades físicas y químicas de los cueros curtidos con Sulfito de Celulosa como precurtiente, se comparan muy acertadamente con los cueros curtidos sin estos extractos.

Al mismo tiempo que se hicieron estas pruebas de precurtido, se experimentó también el curtido con mezcla de Sulfito de Celulosa y extractos vegetales, usando en esta prueba el extracto número 2 cuyo análisis está en la tabla anterior. La mezcla experimentada fue:  $\frac{1}{3}$  de extracto de Sulfito de Celulosa,  $\frac{1}{3}$  de extracto de madera de castaño,  $\frac{1}{3}$  de extracto "Cutch". Para esta experiencia las pieles se prepararon de la misma manera que en los experimentos de precurtido citados antes, y permanecieron en un licor débil que contenía  $\frac{1}{4}$ % de taninos. Se hicieron pasar después por una serie de 15 licores en los cuales se hacía aumentar en cada uno de ellos el contenido en taninos, hasta que el último licor tenía 4%. Todos estos licores se agitaron continuamente con agitadores mecánicos; las pieles permanecieron 48 horas en cada licor. Después de sacarlas del último, se colocaron en un tanque con un licor que contenía 6% de taninos (70° Bk.) durante 7 días. El tiempo total de curtido fue de 35 días. Al final se hicieron las operaciones usuales de lavado, blanqueo, etc. Se curtieron 10 lotes de pieles en estos licores, y en cada caso el licor, una vez descartado, contenía menos de  $\frac{1}{4}$ % de taninos, mostrando esto que el Extracto de Sulfito de Celulosa había sido absorbido por la piel junto con los otros materiales usados. El promedio en rendimiento de los 10 lotes fue 72%, y el promedio de grado de curtido fue 68, variando de 66 a 71 en los diferentes lotes.

Varias pruebas más se hicieron usando extracto de corteza de roble solo; el tiempo requerido para lograr el mismo grado de curtido y rendimiento, fue de 40 días.

En la tabla siguiente puede verse el análisis químico de varios de los lotes de los cueros curtidos en las experiencias de precurtido y curtido en mezcla citadas antes:

Constituyentes	A	B	C	D	E
Solubles % .....	6.00	16.00	17.03	13.87	17.16
Substancia piel (Nx5.62), %...	48.44	42.00	42.50	43.85	42.04
Extracto de éter de petróleo (materia grasa), %.....	2.49	2.50	1.97	2.72	2.56
Humedad, %.....	9.13	10.00	8.61	8.14	9.33
Cenizas insolubles, %.....	0.14	0.17	0.36	0.20	0.13
Tanino combinado, %.....	33.80	29.34	29.53	31.22	28.78
Grado de curtido .....	69.80	69.90	69.50	71.20	68.40
Taninos solubles, %.....	1.79	11.21	13.39	—	13.19
No-taninos solubles, % .....	4.21	4.79	4.67	—	3.97
Cenizas totales, %.....	0.26	0.25	0.51	0.35	0.76

- A = curtido con extracto de roble (solo), (40 días).
- B = curtido con mezcla de  $\frac{1}{3}$  madera de castaño,  $\frac{1}{3}$  corteza roble,  $\frac{1}{3}$  quebracho (40 días).
- C = como B, excepto el precurtido con Sulfito de Celulosa número 1 (24 días).
- D = precurtido con Sulfito de Celulosa número 2 y curtido después con mezcla de 50% de Sulfito de Celulosa número 2 y 50% quebracho (28 días).
- E = curtido con mezcla de  $\frac{1}{3}$  Sulfito Celulosa número 2,  $\frac{1}{3}$  "cutch" y  $\frac{1}{3}$  madera de castaño (35 días).

Los resultados están promediados para 10 lotes de pieles.

Del análisis se deduce que las pieles curtidas con extractos de Sulfito de Celulosa pueden compararse acertadamente con las curtidas con extractos vegetales conocidos (A y B).

La fuerza de tensión, en libras por pulgada cuadrada, es también satisfactoria en estas pieles. Estos resultados son: 3,290, 3,250, 3,240, 3,125 y 3,570 respectivamente para A, B, C, D, y E. Las muestras presentan la rigidez deseada en el cuero sin haberse enrollado ni dilatado.

Aunque la cantidad de pieles curtidas no fue suficiente para varias pruebas de "gastado", pocas de las suelas curtidas con Sulfito de Celulosa (E, en la tabla), se pusieron en zapatos y se encontró que la resistencia al gaste era tan satisfactoria como la de aquellas curtidas con otros extractos.

En estos experimentos se advirtió también que los licores de Extracto de Sulfito de Celulosa son bastante estables, pues después de mucho tiempo, los valores para el pH variaron muy poco (de 3.3 a 3.6) y no se presentó en ninguna muestra un aumento en la ionización.

El profesor Vittorio Casaburi ha hecho un estudio muy interesante sobre la aplicación del Sulfito de Celulosa en el curtido de pieles. Junto con el Sulfito de Celulosa experimentó una hemi-celulosa como la que se obtiene de las semillas de Algarroba, por ejemplo, el Tragasol. Los experimentos que hizo tienden a demostrar la influencia del Tragasol y del Sulfito de Celulosa en el curtido, desde el punto de vista del control que estas substancias ejercen sobre la penetración de los verdaderos taninos astringentes, influencia que quedó ya explicada y que se aclarará más con los siguientes experimentos efectuados.

El plan sistemático de estas experiencias es el siguiente:

A).—Tratamiento de una piel neutralizada en hoyo habitual, con tanino convenientemente acidulado.

Como antítesis:

B).—Tratamiento de una piel no neutralizada completamente (neu-

tralizada solamente al exterior), en hoyo habitual, con tanino convenientemente acidulado, como en A.

C).—Tratamiento de una piel neutralizada en la superficie con el compuesto Sulfito de Celulosa-Tragasol-ácido, y en seguida el tanino no acidulado.

D).—Tratamiento de una piel neutralizada en la superficie con el compuesto anterior (Sulfito de Celulosa-Tragasol-ácido) y en seguida con tanino convenientemente acidulado.

E).—Tratamiento de una piel neutralizada completamente como en A, con el mismo compuesto anterior, seguido del tanino acidulado.

F).—Tratamiento de una piel neutralizada en la superficie como en B, con el mismo compuesto seguido del tanino ajustado al mismo Sulfito de Celulosa-Tragasol-ácido.

A y B tiene por objeto preparar los hechos fundamentales de comparación, puesto que uno representa la manera de trabajar de los que creen que deben neutralizar hasta el fondo sus pieles antes de someterlas al curtido (A). El otro, al contrario, representa la manera de trabajar de los que prefieren que el cuero sea todavía hinchado al momento de entrar en los hoyos, pero todavía no libre de álcalis, es decir, neutralizado solamente en la superficie (B).

(C) tiene por objeto estudiar de qué manera se comporta una piel neutralizada solamente en la superficie, según el método inglés, si se le sujeta a un precurtido especial (Sulfito de Celulosa-Tragasol-ácido) antes del tanino propiamente dicho y si el ácido del tratamiento precedente puede reemplazar el ácido con el que se ajusta el tanino verdadero y apropiado.

(D) es la antítesis de (C), es decir, que las pieles se encuentran en las mismas condiciones de naturaleza y tratamiento, solamente se ha querido estudiar si la absorción, y por lo mismo el rendimiento, pueden aumentarse haciendo uso del tanino habitual adicionado de ácidos, como se hizo para (A) y (B). Entre (B) y (D) no hay otra diferencia que el precurtido especial.

(E) es también opuesto a (D); en tanto que aquí se ha cambiado solamente el método de preparación de las pieles antes de someterlas al compuesto Sulfito de Celulosa-Tragasol-ácido, para el resto se ha procedido como para (C) y (D). En comparación con (A), (E) comprende el mismo tratamiento que (A) con la sola variante del precurtido especial.

Finalmente (F), constituye un progreso sobre los precedentes, pues estudia una piel neutralizada solamente en la superficie, sujeta en seguida al precurtido especial. Después se trata la piel con un tanino especial, compuesto de tanino habitual y el extracto usado para el precurtido.

Los ingredientes usados en estas experiencias son:

1).—Piel neutra, cuyo análisis se indicó cada vez.

2).—Piel alcalina, cuyo análisis se indicó cada vez.

3).—Ácido acético glacial, en soluciones N/200, N/100, etc., calculando cada vez la cantidad de ácido acético puro, necesario para llevar un volumen determinado de jugo a una concentración N/200, N/100, etc.

Puesto que hay otras materias que al mismo tiempo se encuentran en solución, esta indicación es puramente teórica; lo mismo la determinación del pH ha estado siempre influenciada por las numerosas materias que están en solución y que ejercen una acción amortiguadora sobre el pH, cuyo valor en cada caso es, por esta razón, puramente comparativo. La determinación de "acidez total titulable" tiene también un valor comparativo, porque esta concentración, habiendo sido determinada antes y después de cada operación, permitió dosificar exactamente la cantidad de ácido que puede ser absorbido por la piel en condiciones determinadas.

En las series (A) y (B), se ha hecho uso, desde luego, de un jugo ya usado, y en seguida de un jugo fresco o nuevo, siempre compuesto de castaño y quebracho en la proporción de 70 a 30.

El antiguo jugo original, de 14° Bé., tenía la siguiente composición: taninos, 8.2%. No-taninos, 14.6%.

El licor nuevo o fresco, también de 14° Bé., tenía: taninos, 16.56%. No-taninos, 5.42%.

En las series (C), (D) y (E), se ha hecho uso de tanino verdadero y apropiado, como ya se indicó; el tanino especial de precurtido estuvo compuesto de: 50 partes de Tragasol, 48.5 partes de Sulfito de Celulosa "Hansa N", y 1.5 partes de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de 66° Bé.

Este compuesto de precurtido tenía una densidad de 21° Bé., y la composición siguiente: sólidos totales, 33.8%. No-taninos, 17.6%. Taninos, 16.2%.

En la serie (F) se ha hecho uso del compuesto precurtiente, y en seguida de un tanino compuesto especial, mezcla del curtiende habitual (Castaño y quebracho) y el compuesto precurtiente.

La composición del tanino especial para la serie (F), es:

En el jugo usado:	En el jugo fresco:
Taninos, ..... 8%	Taninos, ..... 21.36%
No-taninos, ..... 13%	No-taninos, ..... 4.30%

Graduación de los procedimientos de curtido:

**Serie A:** Piel neutralizada en hoyo.

Grados Baumé.....	2	3	4	5	6	7
Acidez.....	N/200	N/100	N/80	N/50	N/25	N/20
Horas.....	24	36	48	72	96	96

Cada cuba es preparada especialmente, el jugo usado puede servir todavía después de empleado, para los lotes de las pieles siguientes, siendo reforzado si es preciso. En las 3 primeras cubas (2º, 3º y 4º) se hizo uso, como en la práctica, de jugos viejos, y en las 3 cubas siguientes: (5º, 6º y 7º) se usó jugo recientemente preparado. El jugo empleado se calculó en volumen, como en la práctica, es decir 4½ veces el volumen del peso de la piel. Para cada cuba, se determinó, antes y después: taninos, no-taninos, acidez, pH, y se analizó la piel en el curso del trabajo, de manera de controlar el progreso del curtido. La piel al salir del baño de 7º Bé. se puso en otro baño de 10º Bé. y luego a 13º Bé. se analizó también el cuero terminado, y se determinó el rendimiento.

**Serie (B):** Tratamiento idéntico a A, excepto que se partió de una piel alcalina.

**Serie (C):** Piel alcalina, tratada en cuba de descalcado e hinchamiento, con el compuesto precurtiente. Hoyo habitual sin ácido.

Grados Baumé.....	1/2	1	1-1/2	3	4	5	6	7
Horas.....	24	36	48	36	48	72	96	96

En seguida, la piel se trató como en (A), con las mismas determinaciones analíticas y técnicas.

**Serie (D):** Piel alcalina, tratada en cuba de descalcado e hinchamiento, con el compuesto precurtiente. Hoyo habitual con ácido.

Grados Baumé.....	1/2	1	1 1/2	3	5	6	7
Acidez.....	—	—	—	N/100	N/50	N/25	N/20
Horas.....	24	36	48	48	72	96	96

**Serie (F):** Piel alcalina tratada en cuba de descalcado e hinchamiento con el precurtiente especial. Hoyo especial.

Grados Baumé.....	1/2	1	1 1/2	3	4	5	6	7
Acidez.....	—	—	—	N/100	N/80	N/50	N/25	N/20
Horas.....	24	37	48	36	44-48	72	96	96

**Serie (E):** Mismo tratamiento que para (D), de una piel completamente neutralizada. Mismas determinaciones analíticas y técnicas.

**Determinaciones del pH.**—Estas determinaciones se hicieron antes y después de pasar por cada cuba. Pero las materias en solución elevan notablemente el pH, es decir, que el pH determinado, no es nunca el que debe ser, habiendo agregado a cada cuba la cantidad necesaria de ácido acético puro, para llevar el volumen total de cada una de

ellas a una concentración determinada de normalidad (N/200, N/100, N/80), para las cuales el pH correspondiente es mucho más bajo (es decir más ácido) que el que se ha encontrado.

Las investigaciones hechas permiten sacar las siguientes conclusiones:

1.—Todas las pieles sometidas a la experiencia dieron cueros que, obtenidos por cualquiera de las materias antes citadas, son muy duros, rígidos, de fibra muy buena y de color más agradable, cualidades todas muy apreciadas por el curtidor.

2.—Los dos procedimientos de curtido, (A) y (B), (con tanino vegetal solamente), tienen, en definitiva, el mismo valor, porque aparte del rendimiento que en el procedimiento (B) es un poco superior, el análisis del cuero (B) nos ha demostrado también que contiene un exceso de tanino, no completamente asimilado. Por consiguiente, el procedimiento (A) representa el curtido fijo para los que trabajan en hoyo vegetal habitual.

3.—En las 3 primeras series indicadas con las letras (C), (D) y (E), donde se ha introducido el compuesto especial de precurtido (Sulfito de Celulosa-Tragasol-ácido), se ha hecho la observación bastante notable que, después del cuarto día, saliendo de la cuba a 1.5° Bé., la fibra estaba en todos los casos bien sostenida, el color más agradable, el cuero rígido, y la fibra ya bien formada, había perdido ese aspecto gelatinoso en un corte.

4.—En las series (C), (D) y (E), con hoyo vegetal regular, excepción hecha para la cuba preparada a 3° Bé., con un licor de tanino usado, se ha podido comprobar que a 4°, 5° ó 6° y aun a 7° Bé., el análisis del cuero, después de salir de la cuba, era casi idéntico, cosa que es un signo evidente que la fibra preparada con extractos precurtientes fija en ese hoyo vegetal, todo el tanino que se le ofrece, hasta su límite, naturalmente, sin tener cuenta de la concentración del licor y sin detener el curtido, como podría suceder fácilmente con taninos vegetales ordinarios. Por lo mismo, el Tragasol y el Sulfito de Celulosa han justificado muy bien su reputación de controladores en la regularización de la penetración de los taninos astringentes en la piel.

5.—Examinando las series (C), (D) y (E), vemos muy claramente que los diversos estados en los hoyos a 3°, 4° . . . 7° Bé., son, de hecho, superfluos, y pueden ser suprimidos en parte; se ponen las pieles por dos días a 3° Bé., y por dos días a 6° Bé. Y ya que también se ha demostrado que es casi indiferente poner primero los cueros en un precurtido a 0.5°, 1° y en seguida a 1.5° Bé. de extracto precurtiente, se ha elaborado un sistema de "hoyos" todavía más rápido, en el cual las pieles quedan dos días en un licor a 3° Bé. (castaño y quebracho) y dos días a 7° Bé. (castaño y quebracho) para ser depositadas en seguida en el tambor.

6.—El procedimiento de curtido, con precurtido con Tragasol-Sulfito de Celulosa-ácido, es en todo sentido normal.

7.—El compuesto Tragasol-Sulfito de Celulosa-ácido, no aumenta en nada la cantidad de cenizas en los cueros, pudiéndose usar sin ninguna preocupación.

8.—El examen de la serie (F) (donde se ha hecho uso de un tanino vegetal ordinario, al que se ha agregado siempre el compuesto precurtiente), revela que este exceso de Tragasol-Sulfito de Celulosa-ácido, no tiene ningún efecto nocivo, como podría suponerse, ni en hoyos, ni en tambores, porque el comportamiento y el grado de curtido de las pieles (F) es en todo parecido al de las pieles (C), (D) y (E).

9.—Pero la serie (F) ha demostrado que la adición de Tragasol-Sulfito de Celulosa-ácido al licor de tambor, ha sido ventajosa tanto desde el punto de vista de la rapidez del curtido como del resultado analítico y la composición del cuero elaborado. Esta adición, es pues, recomendable.

10.—Se ha demostrado en las series (C), (D), (E) y (F), que es indiferente, cuando se usa el precurtido a base de Tragasol-Sulfito de Celulosa-ácido, tratar las pieles neutras o ligeramente alcalinas, pero, puesto que el tanino Tragasol-Sulfito de Celulosa-ácido tiene la especialidad de eliminar la cal y de fijar el hinchamiento habitual de las fibras colágenas, es evidente que todas las veces que se quiera recurrir a dicha mezcla, será conveniente no neutralizar a fondo las pieles y poner en el licor una piel que contenga 1% de álcali más o menos (calculado en NaOH).

11.—El curtidor práctico evidentemente se dará cuenta de la economía que puede realizar adoptando el sistema de precurtido a base de Tragasol-Sulfito de Celulosa-ácido, si se considera lo que cuesta en la práctica del curtido, el empleo de un hoyo como el de las series (A) o (B), donde es preciso transportar masas enormes de licor, con oxidaciones, fermentaciones, formaciones de residuos y sedimentos correspondientes, etc., sin contar la pérdida de tiempo y la mano de obra.

Es pues posible preparar en 15 días un cuero bueno, de buen color, de resistencia, peso y dureza satisfactorios, partiendo de la piel bruta y empleando solamente 8 días para el curtido propiamente dicho.

El procedimiento de trabajo empleado para pasar de la piel bruta al cuero para suelas en 15 días puede hacerse en el siguiente orden:

.....**1er. día.**—La piel bruta se pone en un baño depilante de sulfuro de sodio a 1° Bé.

**2º día.**—La piel se pone en otro baño de sulfuro de sodio a 2º Bé., utilizando el primer baño para otro lote de pieles.

**3er. día.**—La piel se enjuaga en tambor, se descarna y después se neutraliza superficialmente y se deja durante la noche en agua corrien-

te (corriente débil).

4º día.—Se pone la piel en el licor Tragasol-Sulfito de Celulosa-ácido a 1.5º Bé.

5º día.—Se deja la piel en el mismo licor a 1.5º Bé.

6º día.—Se pone la piel en un licor de tanino ordinario a 3º Bé. (agregando 20% de Tragasol-Sulfito de Celulosa-ácido sobre el peso del extracto necesario).

7º día.—Se deja la piel en el licor anterior, a 3º Bé.

8º día.—Se traspasa la piel a un licor de la misma composición de la anterior, pero a 7º Bé.

9º día.—Se deja la piel en el baño anterior a 7º Bé.

10º día.—Se mete la piel al tambor y se la batana durante 24 horas si es necesario, en un jugo de tanino vegetal a 13º Bé.

11º día.—La piel se deja reposar en hoyo.

12º a 15º día.—Operaciones de secado y acabado.

127 kilos de pieles tratadas de esta manera dieron al principio del 4º día, 257 kilos de piel, y al 15º día 182 kilos de cuero para suela con un rendimiento bruto de 143%.

Las tablas siguientes dan una idea comparativa de la duración de los diferentes sistemas de curtido: lento, medio y muy rápido:

Procedimiento lento (antiguo);

Remojo .....	7 días
Cal.....	6 "
Lavado, etc, .....	2 "
Primer licor tánico (débil).....	7 "
2do. licor tánico (Más concentrado).....	7 "
3er licor tánico (más concentrado que el segundo)	7 "
4o. licor tánico (Más concentrado que el tercero)..	7 "
Primer hoyo.....	14 "
Segundo hoyo .....	90 "
Tercer hoyo .....	120 "
Acabado .....	5 "

TOTAL..... 272 días

Curtido rápido habitual:

Remojo.....	2 días
Encalado.....	4 "
Lavado, etc.....	2 "
Hoyos .....	16 "
Tambor (Batana).....	2 "
Reposo .....	2 "
Máquina y acabado.....	4 "

TOTAL..... 32 días

Sistema Tragasol-Sulfito de Celulosa-ácido

Remojo .....	1 días
Encalado .....	1 "
Lavado, etc.....	1 "
Hoyos.....	6 "
Tambor.....	1 "
Reposo .....	1 "
Máquina y acabado.....	4 "

TOTAL..... 15 días

Otros interesantes experimentos de curtido son Sulfito de Celulosa son los efectuados por W. Vogel, que están también bien detallados y sistematizados.

**I.—Cuero de piel de ternera.**—Las pieles de ternera saladas y enaladas, y después desenladas completamente y tratadas 2 horas con 150% de agua, 2.5% de formaldehído comercial y 0.3% de sulfato de amonio, sobre el peso de la piel, haciendo el licor débilmente alcalino con 0.4% de sosa, se dejan escurrir durante la noche después de 4 horas de permanecer en ese licor. Las pieles así preparadas se curtieron con 200% del licor de Sulfito de Celulosa, cuya concentración se aumentó de 4° a 15° Bé. en 3 días. Después de 2 días de tamboreadas en este licor, se dejaron escurrir, se lavaron 4 horas en corriente de agua, se rasparon y se lavaron de nuevo; en seguida se pintaron con Nigrosina y se engrasaron con 5% de aceite sulfonado. Después se secaron y se sujetaron a todas las operaciones de acabado necesarias.

La composición del cuero fué: agua, 16%; cenizas, 0.5%, grasa, 6.8%; substancia piel, 56.7%; tanino fijado, 18%; grado de curtido, 31.9%; pH, 4.9. La fuerza de tensión fué de 4.2 Kg/mm<sup>2</sup> y el alargamiento fué de 43%. La apariencia, suavidad, fuerza de tensión, y alargamiento fueron muy parecidos a los cueros con curtido normal. El cuero era, sin embargo, muy permeable al agua (penetración en 30 minutos) y tenía una alta absorción de agua (máximo de 111% en una hora). Por consiguiente este cuero sólo puede utilizarse por ejemplo para pantuflas y bolsas de mano.

**II.—Cuero impermeable.**—Pieles de ternera preparadas como las anteriores se curtieron tamboreando con licor de celulosa, aumentando la concentración hasta 8° Bé. Se engrasaron y secaron. Se aplicó después una mano de 10% sobre el peso seco, de una mezcla de grasa de crin de caballo, sebo, dégras, aceite de pescado y jabón Monopol. El cuero engrasado y terminado tuvo mucho parecido al cuero impermeable. La resistencia a la penetración del agua fué mayor y la absorción de agua menor que en el caso del primer cuero, propiedades que lo acercan mucho a las de un buen cuero para zapatos.

**III.—Cuero para zapatillas o pantuflas.**—Para obtener mejores calidades de cuero curtido con Sulfito de Celulosa, durante el curtido las pieles fueron lavadas repetidamente con agua y tratadas con licores frescos y más concentrados, como propusieron Masner y Samac (1935). Piel de carnero desenlada se curtió tamboreando, comenzando con 150% sobre el peso de la piel de licor de Celulosa de 2° Bé. Después de 3 días se concentró a 2.7° Bé., un día después a 4° Bé. y un día más a 5.1° B. Después de 3 días en este licor, el cuero se escurrió durante la noche, se lavó en tambor durante 3 horas y se curtió de nuevo 2 días en licor de 5.4° Bé. Después de escurrirlas 4 días, se lavaron 3 horas y se pusieron después un día en licor de 5.5° Bé. que se reconcentró de nue-

vo a 5.5° Bé. Después de 5 días en este licor, el cuero se lavó, se engrasó con 3% de cromopol y se secó. El efecto del tanino fué bueno, pero el cuero fué hueco. Para llenarlo, se le dió un tratamiento de sal de aluminio y se le aplicó un colorante ácido, tratado con un pigmento de nitrocelulosa. El producto terminado parecía bueno y fué útil para pantuflas y bolsas.

**IV.—Cuero para suela.**—Las pieles de vaca se encalaron con cal-sulfuro, se desencalaron con sulfato de amonio y se golpearon. Las pieles así preparadas se curtieron con:

a) Sulfito de Celulosa puro, tamboreando con un licor de 4° Bé. a 15° Bé. durante 14 días (aumentando la concentración del licor). Se lavaron después durante 15 minutos, se engrasaron, se secaron, y se plancharon con rodillo.

b) Sulfito de Celulosa-corteza de pino, dando a las pieles un precurtido como el anterior y luego curtiéndolas con el licor de corteza de pino durante 5 días (concentración del licor de 10.2° Bé.)

c) Formaldehído-Sulfito de Celulosa, dando a las pieles un tratamiento de 3 días con 2.5% de formaldehído y 0.2% de sulfato de amonio, agregando 0.4% de sosa durante 2 días. Después del baño de formaldehído (pH = 8) se agregó Sulfito de Celulosa hasta una concentración de 4.5° Bé. Después de 3 días el licor se reconcentró de nuevo a 4.5° Bé. y gradualmente se aumentó después la concentración hasta 15° Bé. en 9 días. Después de 3 días en este licor, el cuero se lavó, etc., como los otros.

d) Formaldehído-Sulfito de Celulosa-corteza de pino. Parte del cuero de (c) se trató con corteza de pino como en (b).

El cuero curtido con Sulfito de Celulosa sólo se obscureció y se arrugó un poco al secarse, quedando quebradizo y duro. El contenido en cenizas fué 3.2% y el grado de curtido (34.4) fué bajo. La fuerza de tensión fué la mayor de todos los cueros (4.6Kg./mm<sup>2</sup>) y el alargamiento fué bajo (19%). Este cuero quedó menos permeable al agua (7 días para la penetración). Estas propiedades son debidas a la gran proporción de substancia piel.

El cuero de Sulfito de Celulosa-formaldehído se comportó como buen cuero al secado, y sólo se obscureció en partes. Las cenizas fueron 1.9% y el grado de curtido muy igual al cuero anterior. El efecto del aldehído fué bajar la fuerza de tensión, aumentando el alargamiento, que fué el más grande de todos, e hizo al cuero muy permeable (penetración en 4 días).

El cuero Sulfito de Celulosa-corteza de pino tuvo menos cenizas (1.3%) y el grado de curtido fué 51.5. La fuerza de tensión fué 3.4 Kg./mm<sup>2</sup> y el alargamiento pequeño (13%) y el tiempo de penetración fué de 56 horas.

El tratamiento preliminar de formaldehído en este caso no tiene ningún efecto ventajoso sobre la composición, pero como en el caso en que se usó solamente Sulfito de Celulosa, la fuerza de tensión bajó considerablemente (1.1 Kg.) y el alargamiento aumentó (20%) y el tiempo de penetración se redujo considerablemente (4 horas).

Todos estos cueros absorbieron más agua que un buen cuero de curtido vegetal, y los tratamientos de formaldehído tienen mal resultado a este respecto.

La absorción de agua del cuero de Sulfito de Celulosa puro aumentó repentinamente con la corteza de pino.

La combinación de los 3 curtidos produce un cuero que da la impresión de cuero de vaqueta normal.

**V.—Tratamiento al aceite.**—Debido a la gran permeabilidad de los cueros de Sulfito de Celulosa, se hicieron experimentos para obtener un producto mejor, impermeable, por medio de un tratamiento de aceite. Para estas experiencias se escogió la piel de vaca, golpeada y completamente desencalada con sulfato de amonio. Unas pieles se curtieron directamente, y otra parte se hizo hinchar con ácido láctico. Parte de las pieles no hinchadas y parte de las hinchadas se curtieron con Sulfito de Celulosa solamente y parte con formaldehído-Sulfito de Celulosa. Después de secas las pieles se untaron con una mezcla de 4 partes de aceite de linaza y una parte de Oleagol. El proceso se repitió 3 veces en intervalos de 2 días usando como emulsionante Perenin EB. Para endurecer y secar el aceite, se almacenaron los cueros durante mes y medio y después se humedecieron.

El tratamiento de formaldehído ocasionó una absorción más rápida tanto del Sulfito de Celulosa como del aceite. Las absorciones de agua de los cueros estuvieron muy cerca de las de los cueros vegetales. El cuero no tratado con aldehído estuvo mejor.

El hinchamiento preliminar no tuvo efecto apreciable.

Los cueros tratados con aceite, desde el punto de vista de la permeabilidad y apariencia dieron la impresión de cuero de vaqueta.

Los cueros de celulosa tenían suficiente estabilidad como cuero para suela, pero los de formaldehído fueron muy suaves. Otras propiedades favorables del cuero vegetal no se obtuvieron.

**VI.—Impregnación de azufre.**—El depósito de azufre (menos de 1%) en un cuero de celulosa (por tratamiento con tiosulfato y ácido o más sulfito de celulosa), con el objeto de aumentar la impermeabilidad, dió fibra corta y dura, quebradiza y muchas cenizas. La resistencia a la penetración del agua fué buena, pero la absorción de agua fué muy alta.

**VII.—Recurtido con extractos vegetales.**—Piel hinchada con áci-

do láctico se curtieron con licor de Celulosa aumentando la concentración de 2.1 a 4.8° Bé. en una semana y luego se dejaron en un licor cuya concentración se aumentó de 4.8 a 6.2° Bé. en 17 días. Una parte se secó (A). Una parte del cuero se lavó y se recurtió en un licor de 15° Bé. de 50 partes de quebracho sulfitado, 25 partes de madera de roble y 25 de castaño (B). Otra parte se llenó tamboreando con 15-20% de una mezcla (18° Bé.) de 50 partes de quebracho soluble, 25 de castaño y 25 de extracto de valonia. El tanino se fijó con caseína (C). Una cuarta parte se recurtió como (B), se llenó como (C), fijado con caseína y terminado (D). El grado de curtido se aumentó de 31.4 a 94 por el recurtido, a 45.6 por el llenado y fijado y a 89.4 por recurtido, llenado y fijado. Los sólidos solubles aumentaron de 1.3% a 11.1% por recurtido, a 5.11% por llenado y fijado y a 10.3% por recurtido, llenado y fijado. Todos los cueros tienen buena resistencia a la penetración. La absorción de agua de (B) y (D) fueron normales. La de (A) se acercó a normal, mientras que la de (C) fué muy alta.

El recurtido del cuero de celulosa produjo un cuero muy parecido a la vaqueta normal en color, apariencia, estabilidad y solidez, pero de fibra un poco corta.

Los procesos de llenado y fijado afectaron sólo las capas superiores.

Estas experiencias muestran que la única manera de fabricar cuero para suela con Sulfito de Celulosa, es por combinación con taninos vegetales. El Sulfito de Celulosa no es útil usarlo solo. Usándolo en mezcla, disminuye la viscosidad de los extractos vegetales y facilita la penetración, aclarando el color del cuero. El Sulfito de Celulosa es mejor añadido a los tambores donde ejerce acción solubilizante.

L. Masner y V. Samec hicieron varios experimentos de curtido con Sulfito de Celulosa, en laboratorio y en la factoría, habiendo usado los extractos siguientes:

	1	2	3	4	5	6
Taninos % .....	25.4	34.3	31.1	25.0	20.9	53.4
No Taninos % .....	33.8	26.3	9.4	19.4	21.7	27.5
Materia insoluble % .....	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.7
Cenizas % .....	11.1	1.6	2.6	—	—	5.2
pH, solución analítica .....	4.23	3.39	1.0	3.22	3.53	2.68
Gravedad específica .....	—	—	1.188	1.216	—	—
Taninos/No taninos .....	0.752	1.305	3.310	1.292	0.963	1.941
SO <sub>2</sub> % .....	2.01	—	—	—	—	—

#### Descripción de las muestras:

1.—Fabricado en el laboratorio, purificando los licores con un tratamiento de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y saturando con SO<sub>2</sub>. Usado para sulfitar el quebracho en los trabajos.

2.—Fabricado en el laboratorio, eliminando la cal con sulfato de amonio; puede usarse como curtiente o con fines de llenado.

3.—Experimentalmente hecho por el Prof. Honig de Brno, usando un proceso de autoclave.

4.—Lo mismo que 3 pero con adición de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

5.—Lo mismo que 3, pero con adición de amoníaco.

6.—"Tannigan Extra A", presumiéndose que sea un Extracto de Lignina, con algunos productos de condensación del formaldehído (Patente Francesa Núm. 794078).

La relación satisfactoria Taninos/no-taninos de la muestra 3, se debe, sin duda, al bajo valor del pH del extracto, como que cuando este se ajusta a un valor normal (análisis 4 y 5), la relación es también normal.

### Pruebas de laboratorio:

Las pruebas de laboratorio se hicieron como se explicará adelante, y en el análisis de los cueros, se determinaron las cenizas (diferencia entre las cenizas del cuero original y las del cuero extractado). Esto da una buena indicación de las sales solubles presentes, con excepción de algunas sales de amonio, que pueden deducirse del N en el cuero antes y después de la eliminación de sólidos solubles.

El N se determinó en los cueros después de la eliminación de la materia soluble por el Método Oficial. Sin embargo, como toda la materia soluble en agua no puede ser eliminada, hay alguna posibilidad para que los resultados para "substancia piel" sean demasiado altos, debido a la presencia de las sales de amonio en el extracto número 2. El grado de curtido sería entonces demasiado bajo.

En las primeras series de experimentos se tomaron piezas (15x30 cm.) en los extremos de la piel de buey, bien desencalada, para obtener un cuero acabado de 4.5 mm. de espesor. Estas pieles se curtieron en vasijas de vidrio. Los materiales curtientes y los métodos empleados fueron:

1.—Usando un licor de Sulfito de Celulosa crudo, (sin refinación).

2.—Curtiendo con licor crudo (lejía bruta), proveniente de una fábrica de celulosa por el procedimiento del bisulfito de amonio.

3.—Curtiendo con extracto número 2, (tabla).

En estas pruebas, el tiempo empleado para un curtido completo fué demasiado largo, entre 6 y 8 semanas, y los licores se reconcentraron continuamente. El objeto, no obstante, fué determinar el máximo de combinación posible entre el Extracto de Lignina y la substancia piel.

4.—Curtido sin picle.

5.—Curtido sin picle, por el método de curtido fraccionado descrito por Masner y Samec.

En todos los casos las pieles se lavaron dos veces después de curtidas.

La segunda serie de experimentos de laboratorio se verificó de la manera siguiente, usando las mismas clases de piel que en la primera serie.

6.—Un curtido combinado con Extracto de Lignina y Silicato de Sodio. Este cuero quedó de color muy claro, pero alcalino, y contenía muy poco tanino combinado. Esta fué una prueba comparativa contra el curtido de Teloan de Messrs. Rohm and Haas (Experimento No. 28).

7.—Curtido con Tannigan Extra A.

8.—Muestra curtida con el extracto No. 3. El extracto original no curtió debido a su alta acidez. Se le ajustó el pH a 3.22 por adición de 230 gms. de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  por litro de extracto original.

9.—Muestra curtida con el mismo extracto de (8) pero ajustando el pH a 3.53 por adición de 133 c. c. de amoníaco comercial por litro de extracto original.

Todos estos curtidos requirieron 6 semanas usando licores que variaban de 7° a 30° Bk. Las muestras 8 y 9 quedaron obscuras y poco flexibles pero no se rompían.

#### Pruebas en grande escala:

La primera serie de estas pruebas se hizo con extracto No. 1, como sigue:

10.—Curtido en tambor, usando piel piclada, llenando el cuero con el extracto.

11.—Lo mismo que (10), exceptuando el llenado.

12.—Un caso de cuero duro que resultó de una prueba.

13.—Lo mismo que (10), pero con menos llenado.

Las pruebas (10) y (13) dieron cueros aprovechables, pero el cuero de (11) fué flojo. El cuero de (12) fué inaprovechable y hubo hinchazón.

Los cueros curtidos con extracto número 2, fueron casi normales y dieron un promedio en rendimiento igual que el de un cuero normal. Se prepararon en una tenería experimental, trabajando aproximadamente 30 pieles por día.

El grado de curtido de estas pieles está entre 40 y 50, y se procuró aumentarlo por los métodos siguientes:

18.—El cuero curtido con Extracto de Lignina se llenó con extracto de castaño molido, usando 10% sobre el peso de la piel.

19.—Llenando el cuero con 20% de castaño (sobre el peso de la piel).

20.—Un precurtido al cromo, usando aproximadamente el equivalente de 1% de óxido crómico sobre el peso de la piel, siguiendo los experimentos de Bass en Moscú.

21.—Curtiendo con extracto de quebracho, sulfitado con Extracto de Lignina No. 1. 20% del tanino total usado se reemplazó con Extracto de Lignina. Varias curtidurías están usando este procedimiento sin contrariedades.

Estos métodos tienden a dar mayor grado de curtido, mientras que el pre-cromado, resultó con un gran poder de absorción de agua.

Los experimentos siguientes fueron hechos también en una curtiduría:

23.—La inversa de la prueba (18), es decir, el cuero se curtio con taninos vegetales y se llenó con Extracto de Lignina No. 1.

24.—Lo mismo que (23), pero con un llenado mayor.

25.—Un curtido vegetal; el cuero se secó, se recurtió con extracto Vegetal, y se llenó con Extracto de Lignina. Se notó un alto grado de curtido, debido al recurtido después del secado.

26.—Un curtido con mezcla de taninos vegetales y Sulfito de Celulosa, siendo del extracto Hansa el 60% del tanino usado. Tiene el mismo grado de curtido que el 25.

27.—Una repetición de la prueba 25, pero llenando el cuero con Extracto de Lignina No. 2. Este tiene un grado de curtido elevado y las sales de amonio en el extracto No. 2 parecen tener una influencia decisiva en este sentido. Hay también menor porcentaje de cenizas.

28.—Este cuero puede compararse con el número 6. El grado de curtido es bajo, pero mayor que el de la muestra 6; debido a que éste último es más alcalino.

Las últimas series de experimentos en grande escala fueron hechas según las siguientes líneas:

29.—Cuero para suela preparado de acuerdo con las especificaciones de Czechoslovakian Army, sin adición de Extracto de Lignina y hecho con propósitos comparativos.

30.—Una repetición de la prueba (27), pero sin recurtido. Por la última razón, el grado de curtido es más bajo. La absorción de agua es más elevada. Este es un valor normal para las fábricas de zapatos.

31.—Una prueba doble de (30).

32.—Un cuero curtido en tambor con Extracto de Lignina No. 2, usando piel piclada.

33.—Un cuero similar a (32) usando Extracto de Lignina No. 1 y agregando aluminio al picle.

Los experimentos siguientes fueron hechos por mí, y más que una investigación, son el cumplimiento a la experimentación a que debe sujetarse todo trabajo. Por otra parte, las pruebas de curtido las hice en una forma rudimentaria, cosa que ha de comprenderse al saber que fueron "experiencia de laboratorio" y no de una factoría.

Por estas razones, los resultados que obtuve en estas experiencias de curtido, si bien merecen alguna atención, están muy lejos de ser la consecuencia de un verdadero trabajo de experimentación, que deduzca conclusiones de importancia, pues este objeto sería motivo de mucho tiempo y de profundo estudio, cosas ambas que discrepan con la escasa importancia que tiene esta Tesis. Me concretaré solamente a citar las experiencias que hice y las observaciones que pude apreciar durante el curso de ellas.

Estas pruebas consistieron en curtir pedazos de piel de vaca, siguiendo algunas de las indicaciones de los experimentos de curtido ya citados. Escogí para ellas los 4 modos de aplicación posibles del Sulfito de Celulosa en el curtido de pieles, es decir: curtido con Sulfito de Celulosa solo; precurtido con Sulfito de Celulosa y curtido con extractos vegetales; curtido con mezcla de Sulfito de Celulosa y extractos vegetales; curtido con extractos vegetales y recurtido con Sulfito de Celulosa.

La primera prueba tiene por objeto demostrar prácticamente las propiedades curtientes del Sulfito de Celulosa, es decir, demostrar que este compuesto se combina con la substancia piel, transformándola en cuero. Las otras pruebas tienen por objeto apreciar las diferencias que existen en las diferentes formas de aplicación de este producto.

Los pedazos de piel que utilicé en estas pruebas, no fueron escogidos, sino que aproveché los recortes de desperdicio de una tenería, y acaso este defecto contribuya a algún error, pues bien sabido es que para experimentar un curtido cualquiera, es requisito importante escoger pedazos de piel "nobles" al curtido. Un detalle importante que tampoco pude controlar, por falta de medios para ello, fué el pH de los licoros curtientes.

Las pieles las curté en pequeños tambores rotatorios (50 cm. de diámetro, aproximadamente) movidos por un motor de  $\frac{1}{2}$  H. P., y el Extracto de Celulosa empleado es fabricado en México bajo el nombre de "Extracto Cello II", compuesto de proporciones determinadas de sulfato de magnesio, ácido oxálico, y Sulfito de Celulosa puro en polvo, cuyo análisis está en la siguiente tabla:

**ANÁLISIS DEL EXTRACTO DE SULFITO DE CELULOSA PURO.  
(Fabricado en México).**

Humedad ..... 83 %

**SOBRE BASE SECA:**

Sólidos solubles.....	100.00 %
Insolubles.....	0.00 %
No-Taninos.....	66.64 %
Taninos.....	33.36 %
Cenizas.....	11.84 %
(Cenizas sulfatadas.....)	12.46 %
Hierro y aluminio como $R_2 O_3$ .....	5.25 %
CaO.....	5.34 %
MgO.....	0.241 %

### Curtido con Sulfito de Celulosa solo:

**Partida N° 1.**—La primera serie de estas pruebas la hice con Sulfito de Celulosa puro, cuyo análisis se indicó ya. La piel rendida y húmeda la sujeté a un tratamiento preliminar con formol, tamboreándola durante 3 horas en la mezcla siguiente: agua, 150%; formol, 2.5%; sulfato de amonio, 0.3%; NaOH, 0.4 (sobre el peso de la piel húmeda). Después de este tratamiento preliminar con formol, dejé escurrir las pieles durante la noche, y al siguiente día las curté con 200% (sobre el peso de la piel húmeda) de licor de Sulfito de Celulosa, de 4° Bé. Después de 24 horas, la concentración del licor bajó a 3° Bé. y la aumenté a 6° Bé., habiéndola reconcentrado de nuevo a 6° Bé. después de 3 horas. Sucesivamente seguí aumentando la concentración del licor a 8, 10, 12 y 15° Bé. respectivamente, durante 2 días más, y después de 2 días en licor de 15° Bé. la concentración no había disminuído, suspendiendo entonces el curtido. La piel curtida la lavé con agua varias veces y la dejé escurrir durante la noche. Al día siguiente la engrasé con 5% de Dermatol B (sobre el peso de la piel húmeda), con un poco de agua, en caliente (30-40° C.), tamboreando durante 1 hora.

El hinchamiento en general fué malo y la piel quedó dura y quebradiza y de un color negruzco desagradable.

**Partida N° 2.**—La segunda serie de estas pruebas consistió en curtir pieles con Extracto Cello II (Sulfito de Celulosa puro-sulfato de magnesio-ácido oxálico). Sujeté la piel al mismo tratamiento preliminar con formol que en el caso anterior, y la curté con 200% de licor de Extracto Cello II, aumentando sucesivamente la concentración del licor de 4 a 15° Bé. durante 3 días, habiendo dejado 3 días las pieles en licor de 15° Bé. Dejé escurrir la piel durante la noche y la engrasé después como en el caso anterior. Las pieles después de secas y estiradas quedaron flexibles y de color claro agradable, y manchadas solamente en las orillas, habiéndose obtenido mejores resultados que en el caso anterior. La influencia del ácido oxálico como decolorante es notoria, dada la diferencia de estas pruebas, demostrando con esto la conveniencia de usar dicho ácido con el Sulfito de Celulosa.

**Partida N° 3.**—La tercera y última serie de estas experiencias consistió en curtir la piel también con Extracto Cello II, pero dando a las pieles un picle. Al efecto, las pieles rendidas y húmedas se piclaron tamboreando durante 1 hora con la mezcla siguiente: 3% de HCl comercial y 18% de NaCl comercial. La piel piclada se curtió con Extracto Cello II aumentando también la concentración del licor de 4 a 15° Bé. durante 4 días, y después de haber estado un día en licor de 15° Bé. la concentración no disminuyó, dándose por terminado el curtido. Lavé las pieles varias veces con agua y las dejé escurrir durante la noche, habiéndolas raspado al día siguiente. La piel raspada se engrasó tamboreando durante

hora y media, con la mezcla siguiente, a 40° C.; Dermatol B, 4%; Manitas natural filtrado, 1.5%; Jabón en viruta, 2%; Aceite de pescado, 1%.

Las pieles engrasadas se clavaron y se aflojaron, habiendo quedado la piel mejor que en los casos anteriores, pues quedaron muy flexibles y de color claro agradable. Estas pieles las sujeté después a las operaciones de acabado ordinarias, habiéndolas lustrado después de aplicarles el pigmento.

Al hacer un corte de la piel y poner este corte un rato en el sol no se observó ninguna capa central translúcida o no curtida, sino que la piel en todo su espesor, estaba completamente curtida, quedando demostrado prácticamente con ésto, el poder curtiente de los Extractos de Sulfito de Celulosa.

En esta última experiencia se nota la grande influencia del pickle, pues las pieles quedaron mejor que las anteriores. Debido a que el pickle ocasiona resultados ventajosos, en las siguientes experiencias sujeté las pieles al pickle ya indicado. El engrasado, que en este caso fué mejor, influye muchísimo en la flexibilidad de la piel terminada.

#### **Precurtido con Sulfito de Celulosa y curtido con extractos vegetales:**

**Partida N° 4.**—La piel piclada con 3% de HCl y 18% de NaCl, como en el caso anterior, se tamboreó en licor de Extracto Cello II, de 4° Bé. durante 4 horas, habiendo bajado la concentración del licor a 1.5° Bé. Lavé las pieles rápidamente con agua y seguí precurtiendo con licor de Sulfito de Celulosa, de 6° Bé. aumentando la concentración del licor a 8° Bé. durante 24 horas. Después de 6 horas en este licor, lavé rápidamente las pieles con agua, dejándolas en reposo durante la noche. Las pieles tomaron ya un color claro agradable.

Al día siguiente sujeté las pieles a un curtido con una mezcla de 60% de quebracho y 40% de cascalote; del cascalote hice una extracción con agua caliente, durante una noche, y utilicé solamente el extracto obtenido separado de la cáscara por filtración con un lienzo húmedo. A este extracto agregué un licor de quebracho, y ajusté la mezcla a una concentración de 5° Bé.

Se tamborearon las pieles en este licor durante 3 días, aumentando sucesivamente la concentración del mismo hasta 15° Bé., quedando las pieles durante una noche en licor de 15° Bé., habiendo permanecido constante esta concentración después de 14 horas. Observando un corte de la piel se advirtió que no tenía parte cruda.

El color claro que tenía la piel después del precurtido con Extracto Cello II, obscureció un poco después del curtido con la mezcla de quebracho y cascalote, pero el color, no obstante esto, siguió claro y agradable.

Las pieles así curtidas las lavé repetidas veces con agua, tamboreando, y las dejé escurrir durante la noche. A la mañana siguiente

raspé las pieles húmedas, y las engrasé después con 10% de Dermatof B en un poco de agua, tamboreando durante una hora. La piel engrasada se clavó, aflojó, se pigmentó y lustró como en la partida anterior.

El curtido fué bueno, pero la piel quedó quebradiza debido al engrasado que no fué suficiente, pues con un engrasado mejor hubieran quedado bastante bien. Sin embargo, estas pieles quedaron de feo aspecto debido a que la flor se quebró al aflojarla, como consecuencia del mal engrasado.

#### **Curtido con mezcla de Sulfito de Celulosa y curtientes vegetales:**

**Partida N<sup>o</sup> 5.**—Las pieles picladas como en los casos anteriores, se curtieron con una mezcla de 50% de quebracho, 25% de cascalote (preparada como en la Partida N<sup>o</sup> 4) y 25% de Extracto Cello II, ajustando la mezcla a una concentración de 4° Bé. En esta concentración estuvieron las pieles durante 5 horas; se lavaron rápidamente con agua, y se tamborearon con licor nuevo de 6° Bé., durante 16 horas. La concentración de la mezcla se aumentó a 7° y 8° durante dos días, y después de 12 horas la concentración permaneció constante.

Haciendo un corte de la piel se observó que estaban por completo curtidas, y no se dejaba ver ninguna capa translúcida central. Se lavaron varias veces con agua y se dejaron escurrir.

Se engrasaron las pieles con 10% de Dermatol B y 2% de jabón en virutas, y se secaron, etc., como en los casos anteriores.

El curtido fué completo y bueno y el color de la piel curtida fué claro agradable, pero debido al engrasado no quedaron de una flexibilidad deseable, si bien no quedaron quebradizas. Desgraciadamente el engrasado de la Partida N<sup>o</sup> 3, que resultó excelente, lo conocí después de haber curtido estas pieles, y por esta razón no pude aplicarlo aquí, pero creo que las pieles curtidas en la forma que acabo de explicar y engrasadas como la Partida N<sup>o</sup> 3, quedarían casi perfectas; la premura del tiempo me impidió asegurarme de esto.

Comparando este curtido con el anterior, es decir, con el precurtido con Sulfito de Celulosa, puedo asegurar que se obtienen mejores resultados con el curtido en mezcla, pues ambas partidas se engrasaron en la misma forma, y se obtuvieron mejores resultados en la Partida N<sup>o</sup> 5.

#### **Curtido con Extractos Vegetales y recurtido con Sulfito de Celulosa:**

**Partida N<sup>o</sup> 6.**—La piel piclada se curtió con una mezcla de quebracho, 60% y 40% de cascalote, preparada como antes.

Las pieles se tamborearon en un licor de esta mezcla, de 4° Bé., aumentando sucesivamente la concentración del licor hasta 8° Bé. durante 3 días; después se lavaron las pieles tamboreando con agua y se recurtieron con licor de Extracto Cello II de 8° Bé., aumentando la con-

centración a 10 y 12° Bé. respectivamente durante 1 día. Observando que la piel no estaba completamente curtida y presumiendo que haya sido debido a falta de curtido con quebracho y cascalote, volví a curtir las pieles en esta mezcla a 12° Bé. durante 6 horas, habiendo permanecido constante la concentración de la mezcla después de este tiempo, y un corte de la piel curtida no mostraba parte cruda. Las pieles se lavaron varias veces con agua y se dejaron escurrir como antes.

Después del curtido con extractos vegetales, el color de la piel era más bien obscuro que claro, debido al color que siempre da el quebracho, y observé que después del recurtido con Sulfito de Celulosa, el color había aclarado bastante.

Las pieles curtidas se engrasaron como en la partida número 3, con la mezcla siguiente; Dermatol B, 4%; Aceite de Manitas natural filtrado, 1.5%; Jabón en Virutas, 2%; y aceite de pescado, 1%; tamboreando durante 1½ horas. La piel engrasada se sujetó a las mismas operaciones de acabado que las anteriores.

El color de la piel fué bastante bueno, lo mismo que su consistencia y flexibilidad, y en general fueron las que quedaron mejor de todas. Por consiguiente, basándome en mis experiencias, puedo asegurar que se obtienen resultados más satisfactorios curtiendo con extractos vegetales y recurtiendo con Sulfito de Celulosa, siendo este modo de aplicación del Sulfito de Celulosa preferible al precurtido o al curtido en mezcla.

El color de todas las pieles curtidas con Extracto Cello II, en sus diferentes formas de aplicación, fué tan claro como el de la suela al tanino.

Debido a que, según mis experiencias, obtuve mejores resultados con el recurtido con Sulfito de Celulosa, sujeté al análisis las pieles curtidas en esta forma, análisis que representa la tabla siguiente:

#### ANALISIS DE UNA MUESTRA DE UN CUERO DE LA PARTIDA N° 6

Humedad.....	11.30 %
. SOBRE BASE SECA:	
Cenizas totales.....	3.68 %
Cenizas insolubles.....	2.38 %
Cenizas solubles.....	1.30 %
Grasa (Cloroformo como disolvente).....	9.75 %
Nitrógeno (N) .....	11.20 %
Substancia piel (N x 5.62).....	62.90 %
Sólidos solubles .....	3.08 %
Tanino combinado.....	21.87 %
Grado de curtido .....	34.76

El análisis de este cuero lo hice según el Método Oficial de "American Leather Chemists Association" (A. L. C. A.) y a continuación, y con el objeto de completar más mi trabajo, pongo parte de este método, refiriéndome especialmente a las determinaciones expresadas en la tabla anterior.

**Humedad.**—Se determina secando en estufa durante 16 horas a 95-100° C., de 5 a 10 gms. de cuero en un pesafiltro con tapón esmerilado. Para esta determinación y las siguientes, la muestra del cuero destinada para el análisis debe ser sujeta a la más alta división posible, evitando cualquier pérdida en humedad o algún calentamiento durante el proceso de división.

**Cenizas totales.**—Se incineran de 5 a 15 gms. de cuero en un crisol tarado, calentando al rojo suave. En caso que se dificulte eliminar todo el carbón, se trata el residuo con agua caliente, se filtra en papel filtro de cenizas conocidas, se seca el papel y se incinera junto con el residuo; el filtrado se agrega al producto incinerado, se evapora a sequedad y se pone a peso constante.

Las determinaciones para sólidos solubles, y cenizas insolubles, se verifican en el extracto acuoso del cuero, obtenido mediante la extracción siguiente: 30 gms. del cuero se digieren con suficiente agua durante la noche, a la temperatura del laboratorio, en un extractor. El extractor debe ser de tal manera que permita regular la entrada y la salida del agua. El cuero se pone entre 2 capas de algodón, y el agua se agrega después de haber colocado el cuero en la forma indicada. A la mañana siguiente se sigue la extracción con agua destilada a 50° C., regulando la entrada y salida del agua de tal modo de obtener 2 lts. de extracto en 3 horas. El extracto obtenido se enfría a 20° C. y se afora. Si el cuero contiene más de 8%, sobre base seca, de materia grasa (éter de petróleo como disolvente), debe extraerse la grasa del cuero antes de hacer la extracción con agua.

**Sólidos solubles.**—Si el extracto acuoso obtenido en la extracción es claro, se pipetea 100 c. c., se evaporan en baño maría, se seca el residuo en estufa a 98-100° C. hasta peso constante, se enfría el desecador y se pesa. Si el extracto no es claro, se filtra con kaolín, como en el análisis de taninos, que trataré más adelante. El resultado se expresa como porcentaje sobre el cuero original.

**Cenizas insolubles.**—El cuero que quedó después de la extracción con agua, se recoge cuantitativamente y se seca a 60° C., y se incinera toda la carga o exactamente la mitad o la tercera parte, equivalente respectivamente a 30, 15 ó 10 gms. del cuero original.

**Cenizas solubles.**—Se obtienen por diferencia entre cenizas totales y cenizas insolubles.

**Nitrógeno.**—Para la determinación del nitrógeno utilicé los reactivos

siguientes: Solución ácida valorada, HCl o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> N/2; Solución alcalina valorada, de NaOH o KOH correspondiente a la normalidad del ácido empleado; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado, de densidad 1.84 y libre de nitratos y sulfato de amonio; solución de NaOH, 450 gms. de NaOH, libre de nitratos, en un litro de agua; anaranjado de metilo como indicador. Determinación: 1.5 gms. del cuero se tratan en un matraz de Kjeldahl con 10 gms. de sulfato de sodio anhidro y 25 c. c. de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc. Se calienta el matraz hasta destruir por completo la materia orgánica, lo cual se conoce cuando el líquido queda claro e incoloro. Se deja enfriar, se diluye con agua, y se agrega solución de NaOH hasta reacción fuertemente alcalina. En seguida se hace la destilación según el método de Kjeldahl, recibiendo el destilado en una cantidad medida de ácido N/2 ó N/10, titulando después el exceso de ácidos, con NaOH N/2 ó N/10, usando anaranjado de metilo como indicador. De esta titulación se puede calcular la cantidad de nitrógeno, sabiendo que 1 c. c. de ácido N/10 equivale a 1.4 mgs. de nitrógeno.

**Substancia piel.**—Según el Método Oficial, el porcentaje de substancia piel se obtiene multiplicando el por ciento de nitrógeno por 5.62.

**Grasa.**—(Cloroformo como disolvente): 5 a 8 gms. de cuero se ponen en el aparato de extracción de Soxhlet y se hace la extracción ordinaria. Al final de la extracción se deja evaporar el cloroformo a temperatura ordinaria o calentando muy lentamente. El residuo se seca en estufa a 100-105° C, durante 30 minutos. Se enfría en desecador durante 15 minutos y se pesa; se vuelve a poner en estufa durante 15 minutos se deja enfriar y se pesa nuevamente hasta comprobar el peso constante.

**Tanino combinado.**—La diferencia entre 100 y la suma de los porcentajes de humedad, cenizas insolubles, grasas, substancia piel y sólidos solubles, es el porcentaje de tanino combinado.

**Grado de curtido.**—Es el número de partes de tanino combinado por 100 partes de substancia piel o:

$$\text{Grado de curtido} = \frac{\% \text{ Tanino combinado}}{\% \text{ Substancia piel}} \times 100$$

#### IV. — PROPIEDADES DEL SULFITO DE CELULOSA APLICABLES AL CURTIDO DE PIELS

De todos los experimentos de curtido que se han hecho con Sulfito de Celulosa, algunos de los cuales cité ya, se ha deducido que tiene las propiedades siguientes: solubilizante, estabilizante, propiedades de difusión, propiedades amortiguadoras, de blanqueo, propiedades que permiten utilizarlo como mordente, y finalmente propiedades curtientes.

**Poder solubilizante.**—Los Extracto de Celulosa tienen, frente a los extractos de Quebracho, una acción solubilizante muy marcada, a tal grado que las substancias insolubles contenidas en estos extractos, pueden disolverse por simple ebullición, y sin adición de productos químicos, como bisulfitos u otros.

La solubilización es tal, que desde que se emplea el extracto, se evita la formación de depósitos, lo cual resulta todavía una economía importante, aumentada aún por la cantidad de materias curtientes contenidas en el Extracto de Celulosa, lo cual no tendría lugar si se empleara el Bisulfito como solubilizante. Además, no es necesario asegurar un control minucioso de la disolución, que puede ser practicada según la necesidad del curtidor, sin ningún riesgo de dañar las pieles.

Esta acción solubilizante se ejerce no sólo sobre los insolubles del Quebracho, sino sobre los insolubles de todos los curtientes vegetales conocidos, siendo más acentuada su acción sobre el Quebracho. Esta acción se aumenta por el calor o por un aumento en la cantidad de Sulfito de Celulosa; el poder solubilizante actúa sobre los llamados "flobafenos", productos de condensación difícilmente solubles y de alto peso molecular, que se encuentran en los taninos vegetales. Estos flobafenos se han estudiado de diferentes maneras y una manera de obtenerlos es precipitándolos con la Catequina cristalina. Estudiando el comportamiento de estas substancias se ha concluido que la tendencia a formarse hirviendo con ácidos, es debida a la presencia en la molécula, de los siguientes grupos: a) Un anillo del Pirano; b) Una doble ligadura; c) Un grupo Pirano-hidroxilo; sin embargo, refiriéndose a la doble ligadura, se sabe que se encuentra en el anillo aromático, y no formando una cadena no-saturada.

Se ha demostrado que la mejor solubilidad de los insolubles del Quebracho se obtiene cuando se disuelve una parte de Quebracho sólido en dos partes de agua caliente y se trata con dos partes del Extracto de Celulosa concentrado; esta mezcla, cuando se diluye y se ajusta a  $\text{pH} = 2.5$  no deja depósito o residuo al estar en reposo.

El Sulfito de Celulosa usado para disolución de extractos, debe tener un  $\text{pH}$  de 4 a 7. No debe usarse más de un tercio de Sulfito de Celulosa líquido, basándose en la mezcla de 30-40% de taninos. Los insolubles permanecen químicamente sin cambio alguno y solamente son transformados a su mayor grado de dispersión, sin disminuir su afinidad por la piel. El grueso de las partículas del Sulfito de Celulosa, como puede determinarse por la precipitación de la sal, es un poco más débil, pero no muy diferente al de la mayor parte de los extractos curtientes vegetales ordinarios; es casi siempre esencialmente diferente al de la mayor parte de los taninos sintéticos. Al agregar Sulfito de Celulosa a los curtientes vegetales, el grueso de las partículas en solución en la mezcla, se encuentra notablemente aumentado.

F. Stather y O. Endish han hecho varios estudios sobre la propiedad solubilizante del Sulfito de Celulosa; los grados de dispersión los midieron por el método Stather-Schubert. A este respecto las muestras de celulosa difieren algo y los grados de dispersión, no obstante ser más bajos que los de los extractos vegetales, no son muy diferentes, y si en cambio, muy distintos de los de la mayor parte de los taninos sintéticos más viejos. Las acciones de dispersión del Sulfito de Celulosa sobre el quebracho ordinario, roble, castaño y mimosa, tienen buena acción solubilizante sobre los insolubles del quebracho y disuelven todos los insolubles de mimosa; el roble y castaño estuvieron también libres de insolubles. En todos los casos, aumentando la cantidad de Extracto de Celulosa, los tamaños de las partículas disueltas en la mezcla, aumentan apreciablemente, como ya dije antes. Se cree que el aumento de tamaño no es debido enteramente a la disolución de los insolubles, puesto que se observó lo mismo con extractos libres de insolubles.

Se han ideado numerosos métodos para estudiar las propiedades solubilizantes de estos extractos: El Dr. Gordon Parker, compara soluciones de extractos ordinarios, con soluciones de la misma densidad, pero conteniendo 20% de Extracto de Celulosa. Estos últimos muestran una disminución de insolubles de 26% para el quebracho, y 38% para el castaño.

Stather y Endish midieron la acción solubilizante sobre el quebracho, tratando cantidades de quebracho que tengan 4 gr. de tanino, disolviéndolo en 250 c. c. de agua caliente, con cantidades de Extracto de Celulosa que contengan 4-2-1-0.5-0.25 gr de tanino, aforando a un litro con agua caliente y enfriando. Las soluciones así formadas se analizaron. Para saber el efecto del tiempo, las soluciones se dejaron 6 horas en baño de agua hirviendo, antes de aforarlas y enfriarlas. Todos los Extractos de Celulosa tenían un efecto solubilizante que aumentaba con la temperatura, el tiempo y la cantidad usada. Usando 100% de Sulfito de Celulosa y dejándolo a 100° C. durante algún tiempo, prácticamente se logra la completa utilización de los flobafenos.

En Alemania, donde el empleo de los Extractos de Sulfito de Celulosa es muy generalizado para la disolución de los quebrachos, se opera del siguiente modo: Se hacen hervir 2,600 Kg. de Extracto de Celulosa a 28° Bé., agregando 4,800 Kg. de agua. Se obtiene así un extracto apto para emplearse con 28 a 30% de materias curtientes. En esta mezcla de extractos hay poco más o menos 25% de Extracto de Celulosa. Podría creerse, en el producto así preparado, un aumento muy sensible del total de no-taninos, pero los fabricantes prueban que esto no sucede y demuestran de la siguiente manera que las substancias contenidas en el Extracto de Celulosa transforman las substancias insolubles del quebracho sólido en substancias solubles en frío: Se sabe que los análisis de los extractos argentinos "Ordinary", es decir, solubles en

caliente, acusan un promedio de 71% de sustancias solubles en frío, 10% de sustancias solubles en caliente, solamente poco más o menos 5% de sustancias no-taninos solubles y 14% de agua. El cálculo es pues el siguiente:

**PARA TANINOS:**

2,600 Kg. de extracto sólido con 71% de sustancias solubles en frío ....	1846 Kg
2,600 Kg. de Extracto de Celulosa con 26% de taninos.....	676 "
10% de materias insolubles de 2,600 Kg. de extracto sólido.....	260 "
<b>TOTAL.....</b>	<b>2782 Kg.</b>

o sea, en los 10,000 Kg. de extracto así obtenido, un contenido poco más o menos de 28% de taninos.

**PARA NO-TANINOS:**

2,600 Kg. de extracto con 5% de no-taninos.....	130 Kg
2,600 Kg. de Extracto de Celulosa con 22% de no taninos . . . . .	572 "
<b>TOTAL.....</b>	<b>702 Kg.</b>

Luego, en los 10,000 Kg. de extracto mixto, el porcentaje de no-taninos es de 7% solamente. En este extracto mixto, no hay nada de insolubles y el análisis confirma estas cifras, comprobándose así que las sustancias del Extracto de Celulosa se combinan completamente por las sustancias insolubles del extracto seco de quebracho ordinario, para transformarlo, integralmente, en sustancias curtientes solubles en frío.

El poder solubilizante del Sulfito de Celulosa puede apreciarse fácilmente por las siguientes pruebas rudimentarias, que hice en el Laboratorio: Las pruebas consistieron en determinar "insolubles" a las soluciones siguientes, de acuerdo con el Método Oficial de A. L. C. A. (American Leather Chemists Association):

- 1.—6 Gr. de quebracho (4<sup>o</sup>/<sub>100</sub> de taninos) en 1,000 c. c. de agua.
- 2.—6 Gr. de quebracho (4<sup>o</sup>/<sub>100</sub> de taninos) y  
3.270 Gr. de Sulfito de Celulosa puro (1<sup>o</sup>/<sub>100</sub> de taninos) en 1,000 c. c. H<sub>2</sub>O.
- 3.—6 Gr. de quebracho (4<sup>o</sup>/<sub>100</sub> de taninos) y  
6.557 Gr. de Sulfito de Celulosa puro (2<sup>o</sup>/<sub>100</sub> de taninos) en 1,000 c. c. H<sub>2</sub>O.
- 4.—6 Gr. de quebracho (4<sup>o</sup>/<sub>100</sub> de taninos) y  
13.1 Gr. de Sulfito de Celulosa puro (4<sup>o</sup>/<sub>100</sub> de taninos) en 1,000 c. c. H<sub>2</sub>O.

Las soluciones las hice disolviendo con 300 c. c. de agua caliente y aforando después de frías a un litro. El objeto de estas pruebas es ver la influencia de la cantidad del Sulfito de Celulosa sobre los insolubles

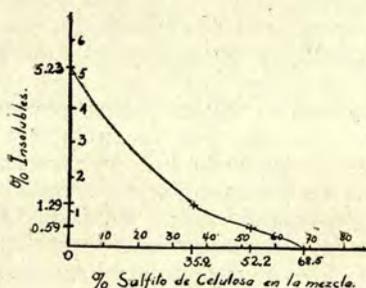
de una cantidad constante de quebracho. El aumento en cantidad del Sulfito de Celulosa lo hice de acuerdo con un aumento proporcional en la cantidad de taninos.

El análisis consistió en las determinaciones siguientes:

Sólidos totales, Sólidos solubles, e insolubles, y los resultados pueden verse en la siguiente tabla:

	Sol. No. 1	Sol. No. 2	Sol. No. 3	Sol. No. 4
	%	%	%	%
Sólidos totales.....	86.83	88.22	89.16	90.19
Sólidos solubles.....	81.6	86.93	88.57	90.19
Insolubles.....	5.23	1.29	0.59	0.00

Como se ve en la tabla, no hay una disminución de los insolubles proporcionalmente correspondiente al aumento de la cantidad de Sulfito de Celulosa. La gráfica siguiente da una idea más clara de la influencia de la cantidad del Sulfito de Celulosa sobre la disminución de los insolubles:



Algunos químicos curtidores opinan que usando 75% de Sulfito de Celulosa sobre la cantidad de quebracho se logra la completa eliminación de insolubles (0.00%); según los resultados de las pruebas que hice, se necesita 68.5% de Sulfito de Celulosa, para eliminarlos completamente. Naturalmente en la práctica del curtido de pieles no es absolutamente indispensable la completa eliminación de insolubles, pues es suficiente lo que se logra usando 30-40% de Sulfito de Celulosa. El Sulfito de Celulosa que utilicé en estas pruebas tiene 0.00% de insolubles.

**Poder estabilizante.**—El Sulfito de Celulosa tiene también un gran poder estabilizante, previniendo la formación de depósitos y barros siempre incómodos. A esta propiedad se debe en parte su acción benéfica en el curtido. No se ha estudiado mucho esta propiedad, pero se cree que se deba a las propiedades coloidales de dichos extractos.

**Poder de difusión.**—Las propiedades coloidales de los Extractos de Celulosa les permiten obrar sobre los otros taninos como agentes de dispersión y de transportar con ellos en el cuero, los taninos naturales, librándolos así de una oxidación, que puede ser perjudicial. Sin embargo, se ha comprobado que en presencia de Extracto de Celulosa, la capacidad de difusión de las materias curtientes vegetales, se reduce, aunque de una manera insignificante. La absorción y fijación de los taninos vegetales por la substancia dérmica, son influenciadas de manera diversa por la presencia de Extracto de Sulfito de Celulosa y según la naturaleza de las materias curtientes en cuestión. Se manifiesta en parte por un aumento porcentual importante de valores de absorción y fijación, como para el quebracho, y en parte por una disminución moderada, de esos dos factores, en el caso de extracto de roble y corteza de mimosa.

La influencia del Sulfito de Celulosa en la absorción de los taninos vegetales, se estudió tratando polvo de piel con Sulfito de Celulosa solo, con tanino vegetal solo y con una mezcla de Sulfito de Celulosa y tanino vegetal en proporción de 1:3. El Sulfito de Celulosa aumentó considerablemente la materia total absorbida con quebracho ordinario, y un poco menos con castaño, pero disminuyó la absorción y fijación con mimosa.

La misma ley que rige la capacidad de penetración de los taninos vegetales y de los taninos sintéticos, se aplica también a los Extractos de Celulosa, es decir, "la profundidad de penetración de las soluciones diluidas, mientras no se manifieste todavía una acción curtiente pronunciada, es igual a una constante establecida para cada curtiente, multiplicada por la raíz cuadrada de la duración del curtido"; o sea:  $E = K \times \sqrt{T}$ , en donde E es la profundidad de penetración, K una constante y T tiempo.

F. Stather y O. Endish hicieron unas pruebas de difusión de 4 muestras diferentes de Extracto de Celulosa de fabricación alemana y de aspecto semejante; las relaciones de penetración de estos materiales se probaron sumergiendo piel desescalada en licores curtientes (0.4% taninos, pH natural), renovándolas cada 24 horas. La profundidad o grado de penetración a intervalos se dedujo haciendo microfotografías de secciones coloreadas con índigo-estaño, de 20 micras de gruesas. Las constantes de difusión de los 4 extractos estudiados (1.5-1.3-1.2-1.6) fueron más bajas de las de la mayor parte de los extractos vegetales y de muchos taninos sintéticos. También se hicieron estas pruebas con soluciones de 0.8-1.6- y 3.2%.

Se observó que la capacidad de difusión de los Extractos de Celulosa aumenta a medida que se eleva la concentración de la solución, sin ser directamente proporcional, pero en proporción más baja. La influencia de los Extractos de Celulosa sobre los poderes de difusión del

quebracho ordinario, castaño y roble, se midió usando soluciones que contengan 2 gr. de Sulfito de Celulosa y 2 gr. de extracto vegetal. Los poderes de difusión de estas mezclas fueron poco menores que de los taninos vegetales solos. Todo esto comprueba que generalmente la presencia de grandes cantidades de no-taninos, como es el caso en el Sulfito de Celulosa, disminuye la velocidad de difusión de los taninos vegetales.

**Propiedades amortiguadoras.**—Estas propiedades se ejercen contra la acción astringente de algunos taninos. En efecto, el Sulfito de Celulosa penetra en la piel durante un tratamiento preliminar y entonces los taninos astringentes que prosiguen el curtido propiamente dicho, encuentran substancias adicionales sobre las cuales pueden ejercer su acción, y entonces la precipitación se produce en el interior y no en el exterior, contribuyendo esta propiedad al poder de penetración anteriormente explicado. Estas propiedades amortiguadoras se deben a la acción benéfica de los no-taninos del Extracto de Celulosa, como expliqué al hablar del control que ejercen sobre la penetración de los curtientes vegetales.

**Propiedades de blanqueo.**—Las propiedades de blanqueo del Sulfito de Celulosa usado en el curtido de pieles, ejercen buena acción clarificante sobre la tinta de los cueros, pues usando un buen extracto, se logra virar definitivamente al amarillo la tinta roja desagradable del quebracho por ejemplo, y este vire no resulta efímero como cuando se usa sulfato de aluminio, con el mismo objeto. Los Extractos de Celulosa usados para el blanqueo, deben tener un pH inferior a 3.0. La acción clarificante del Sulfito de Celulosa tuvo oportunidad de apreciar al curtir unas pieles con quebracho y cascalote, aplicándoles después un recurtido con Sulfito de Celulosa; antes de someter las pieles al recurtido tenían un color rojo amarillento y después de recurtidas quedaron de un color amarillo claro. Naturalmente, cuando se quiere usar el extracto de celulosa con fines de blanqueo exclusivamente, debe ajustarse la acidez al pH ya indicado.

Esta propiedad del Sulfito de Celulosa aumenta muchísimo su importancia en el curtido de pieles, pues es bien sabido que en la fabricación del cuero, sobre todo el cuero para suelas de zapatos, el color tiene un importante papel. Sin embargo, en general, el cuero debe tener un color uniforme y claro para estar de acuerdo con los requisitos de la industria del calzado. Por esta razón muchos curtidores tratan el cuero, ya curtido, con algunas substancias que den al color los requisitos deseados, como el sulfato de aluminio, por ejemplo.

Se han hecho algunas pruebas de color usando Sulfito de Celulosa y una prueba sencilla es la siguiente: Un pedazo de piel (oveja o ternera descarnadas) se lava muy bien con agua destilada, después de sacarlo de una solución de NaCl, en la cual ha permanecido algún tiempo. Después de lavado, se pone en 400 c. c. de licor por estudiar y que

tenga una densidad aproximada de 1.02 (Lectura barométrica = 20°). Esta solución se agita con frecuencia y se deja reposar por 24 horas; se saca la piel y se lava varias veces con agua, durante 24 horas, cambiando varias veces el agua, y se deja durante la noche en agua destilada, enjuagándolo muy bien al final y dejándolo escurrir durante 30 minutos; se coloca después en un lienzo absorbente, limpio y seco, con el objeto de que toda el agua sea absorbida lo mejor posible, dejándolo secar después en un lugar obscuro. Después de seco, se coloca sobre serrín húmedo, durante unas 3 ó 4 horas, y se golpea después rápidamente.

Por este procedimiento se obtuvieron excelentes muestras de pieles curtidas con Extracto de Sulfito de Celulosa, pues el cuero así obtenido es suave, flexible y claro en color. Otras pieles se curtieron con mezclas de Sulfito de Celulosa y curtientes vegetales, para observar el efecto de la mezcla sobre el color. Estos experimentos demuestran que el Sulfito de Celulosa, usándose solo, o en mezclas con otros curtientes, da resultados satisfactorios en el color de las pieles curtidas, pues éstas resultan de color más claro que las curtidas con otros taninos.

**Propiedades mordentes.**—Un efecto notable se obtiene por el uso de los extractos de Sulfito de Celulosa, disminuyendo el consumo de los colorantes costosos en la tintorería de tambor, pues sus propiedades mordentes permiten que el colorante se fije muy bien en la flor del cuero sin necesidad de que penetre mucho, obteniéndose así un granó mucho más fino que permite la reclasificación de los cueros curtidos. Basándose en esta propiedad, el Sulfito de Celulosa puede usarse también para el mejoramiento de la calidad del teñido de pieles curtidas con taninos vegetales, sujetando las pieles a un curtido preliminar con Sulfito de Celulosa.

**PODER CURTIENTE.**—De todas las propiedades que posee el Sulfito de Celulosa, la más importante y que le da mayores aplicaciones, es la propiedad que tiene de combinarse con la substancia piel, transformándola en cuero, es decir, su propiedad curtiente.

El empleo en curtiduría de los extractos derivados de las Lejías de Celulosa al Sulfito (Sulfito de Celulosa), es conocido desde hace mucho tiempo, y sobre todo últimamente en que se les ha encontrado aplicación como extractos complejos destinados al "acabado" del curtido. Este uso es actualmente clásico y los Extractos de Celulosa ordinarios, desprovistos de cal y fierro, y de un color claro, aseguran una economía sensible y cierto mejoramiento en la calidad del cuero, especialmente del cuero para suela, disminuyendo notablemente las materias minerales contenidas habitualmente en los cueros recurtidos. Pero el estudio profundo de estos extractos, en diferentes países, ha permitido constatar que se puede sacar mejor partido de sus cualidades físicas y químicas, casi inutilizadas en el recurtido. Partiendo de esta base, y por diversos

procedimientos, algunos fabricantes han logrado preparar Extractos de Celulosa verdaderamente curtientes, cuyas propiedades y características se acercan mucho a las correspondientes a los extractos curtientes vegetales.

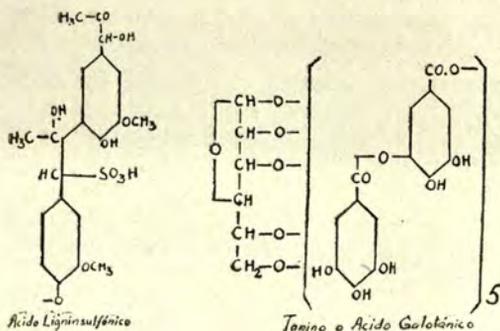
Del análisis hecho a estos extractos se deduce que contienen sustancias capaces de combinarse con la piel, pudiendo catalogárseles como "taninos". En la Conferencia de Londres, en 1912, se reconoció la acción curtiente de los Extractos de Sulfito de Celulosa y se decidió que el análisis reportara "materia absorbible por polvo de piel", en vez de "taninos"; desde entonces los métodos de fabricación han sido perfeccionados, lo mismo que los modos de aplicación.

"Tanino" es la substancia que precipita la gelatina, y que forma, con la "substancia piel", un compuesto resistente al lavado (cuero), y con las sales de fierro, compuestos de coloraciones azules, negras o verdes. Tienen además sabor astringente.

El agente curtiente en el Sulfito de Celulosa, o sea, el ácido ligninsulfónico, tiene también todas esas propiedades, pero su diferencia con los verdaderos taninos, estriba esencialmente en su constitución.

Se ha demostrado desde hace mucho tiempo, que el tanino es una substancia constituida por un cierto número de agrupamientos fenólicos, y que todos presentan en su molécula la glucosa. En otras palabras, y desde el punto de vista de su constitución, los taninos son ésteres de ácidos carbónicos y fenol-carbónicos, de alcoholes polivalentes y azúcares o en otros casos glucósidos.

Para apreciar una notoria diferencia en la constitución de los taninos y el ácido ligninsulfónico, pongo a continuación las fórmulas de éste, y del principal representante de la familia de los taninos, el ácido galotánico, que es el éster penta-galil, 3-gálico de la glucosa:



Observando las fórmulas vemos que ambas poseen grupos fenólicos, si bien en el ácido ligninsulfónico son menos frecuentes. Las dife-

rencias principales estriban en que el tanino carece de agrupamientos sulfónicos, presentes en el ácido ligninsulfónico, y que éste no tiene en su molécula glucosa ni cualquier otro azúcar, característica del tanino.

No obstante que el Sulfito de Celulosa no contiene pues verdaderos taninos, por analogía y por conveniencia, se aplica este nombre a la "materia absorbible por la piel".

Las diferentes pruebas que se han hecho curtiendo pieles de ternera, oveja, etc., y aun polvo de piel, con Sulfito de Celulosa solo, demuestran que la piel se convertía en una forma no putrescible, que resiste prolongados lavados con agua a temperatura ordinaria, sin volver al estado de piel propiamente dicha, o en otras palabras, esa piel se transforma en "cuero". Todas las investigaciones han demostrado que los Extractos de Sulfito de Celulosa o los ácidos ligninsulfónicos que contienen, tienen propiedades curtientes. Estos ácidos obrando como taninos, se fijan firmemente en la fibra y no se les puede eliminar por prolongados lavados con agua; la fijación es tan firme que, sobre todo, después de mucho tiempo de curtidas las pieles, la reacción del Sulfito de Celulosa en los sólidos solubles, ya sea la de Procter-Hirst o la de la Circonina (estas reacciones las explicaré más adelante), es prácticamente imposible, pudiendo reconocerse solamente por la lámpara de cuarzo.

El valor curtiente de los Extractos de Lignina ha sido muy poco entendido, y los trabajos recientes de los químicos son los que han comprobado su valor curtiente real. El curtido con estos extractos puede considerarse como un tipo especial de curtido, como pasa con los procesos vegetales, al cromo, y con taninos sintéticos. El estado del valor curtiente de los Extractos de Lignina es complicado por el hecho de que dos extractos de diferentes fábricas son un poco distintos en lo que a sus propiedades se refiere, debido a los diferentes procesos de fabricación; el método de fabricación es generalmente un secreto, y los nombres comerciales no conducen a nada a los químicos.

Una experiencia que muestra claramente las propiedades curtientes de estos extractos, consiste en curtir polvo de piel: la solución por estudiar se filtra para separar "materia insoluble", y el filtrado se diluye con agua hasta que en 600 c. c. de solución haya 40 gms. de "sólidos solubles". 20 gms. de polvo de piel seco se ponen en 150 c.c. de agua destilada y se agregan así al licor curtiente por estudiar (a los 600 c.c. de solución). Se deja todo junto en agitación continua durante 7 horas, en reposo durante la noche, y al día siguiente se vuelve a agitar durante 5 horas. El tiempo total de contacto es de 29 horas. El polvo de piel absorbe los taninos y después se exprime fuertemente con un lienzo de lino, lavándolo varias veces, hasta que el agua del lavado no da reacción de taninos con una solución de gelatina. Posteriormente se lava con agua para eliminar la substancia no fijada por la piel, es decir, los no taninos. Se exprime nuevamente el polvo de piel hasta quitar el ex-

ceso de agua y se deja secar a las condiciones del laboratorio. La substancia, una vez seca, está lista para el análisis, que da las siguientes determinaciones: humedad, cenizas, extracto de éter de petróleo (grasa), y nitrógeno. Estas determinaciones se hacen por los métodos conocidos de análisis de cueros. La cantidad de taninos combinados se calcula por la diferencia entre 100 y la suma de substancia piel ( $N \times 5.62$ ), cenizas, humedad y grasa.

Por este procedimiento se hicieron estudios con varios curtientes vegetales y con Sulfito de Celulosa, y el análisis del polvo de piel curtido con los diferentes curtientes, puede verse en el siguiente cuadro:

Polvo de piel curtido con:	Agua	Cenizas	Extracto éter	Piel	Taninos combi-
	%	Insolubles	de Petróleo	( $N \times 5.62$ )	nados (por dif.)
		%	%	%	%
Madera de Castaño.....	12.05	0.13	0.33.	55.49	32.00
Quebracho .....	14.66	0.16	0.28	54.53	30.37
Corteza de Roble .....	15.78	0.22	0.20	53.68	30.12
Sulfito de Celulosa.....	13.45	0.34	0.24	63.59	22.38

El pH de estas soluciones fué de 3.5. Estas pruebas muestran que con soluciones de la misma acidez y el mismo contenido de "sólidos solubles", y en igualdad de tiempo, el polvo de piel fijará de 70 a 75% de Extracto de Sulfito de Celulosa, como de los extractos vegetales ordinarios, y que el material fijado por el polvo de piel, del Sulfito de Celulosa, queda fuertemente absorbido, al grado de resistir a numerosos lavados con agua a temperaturas ordinarias.

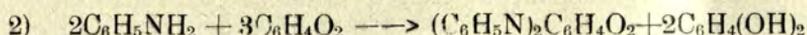
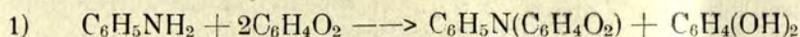
Antes de referirme a la manera como el ácido ligninsulfónico se fija en la piel, creo conveniente tratar algo de la teoría del curtido con taninos verdaderos.

Existen diferentes teorías sobre el curtido con verdaderos taninos y todas ellas nacieron desde que fué posible tratar la química de las proteínas de una manera cuantitativa.

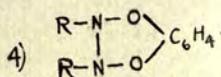
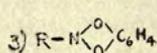
Las modernas teorías del curtido siguen la inclinación general del desarrollo de la química de las proteínas. Una escuela (Procter-Wilson) trata la teoría del curtido desde el punto de vista de la físico-química de las proteínas, y otra escuela, desde el punto de vista de la química orgánica. Es esta segunda teoría la que da mayor facilidad de comparación con el curtido con Sulfito de Celulosa.

De las diferentes teorías que tratan el curtido desde el punto de vista de la química orgánica, la Teoría de Oxidación defendida por Meunier, Fahrion Powarnin y otros, es la que merece más seria atención. Muenier y sus colaboradores encontraron que la piel puede convertirse en cuero poniéndola en contacto con una solución de benzoquinona. El color de la piel cambia sucesivamente de rosa claro a violeta y a café, obteniéndose un cuero de notable resistencia al agua hirviendo. Una

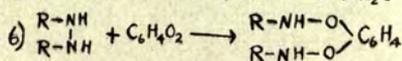
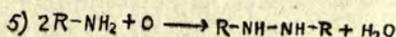
observación de grande importancia teórica fué que una parte de la quinona se redujo a quinol (Dioxi-benzoles) durante la acción curtiente. Meunier dedujo que parte de la quinona se redujo por la oxidación de la materia colágena y que sólo la materia colágena oxidada entraba en combinación con la quinona restante. Meunier comparó esta acción a la de la quinona sobre las aminas aromáticas, según:



Suponiendo la existencia de grupos "amina primaria" en la molécula colágena, los compuestos formados pueden representarse por las fórmulas (3) y (4) derivadas respectivamente de la (1) y (2):

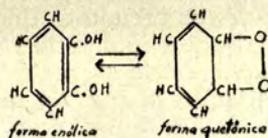


Fahrión sugirió entonces las reacciones siguientes:

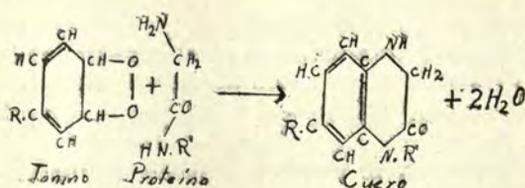


En las materias curtientes vegetales, Meunier supone que las quinonas se forman por oxidación y que el resultado de esta oxidación es lo que reacciona con la materia colágena para formar el cuero.

Powarnin en su libro "Active Carbonyl and Tannage with Organic Substances", hizo objeciones a la formación de quinonas por oxidación y sugirió que esas se forman por un cambio tautómero, según:

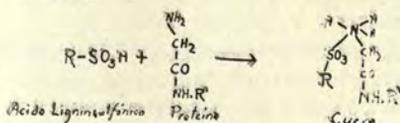


La forma enólica se supuso estable principalmente en soluciones alcalinas y la forma quetónica en soluciones ácidas. De acuerdo con la suposición de Powarnin, sólo la forma quetónica tiene propiedades curtientes, y entonces su acción sobre la substancia piel para formar cuero, es como sigue:



Todas estas reacciones, naturalmente, están basadas exclusivamente en hipótesis.

Con el Sulfito de Celulosa, la formación del cuero, teóricamente no puede ser igual a la de los taninos vegetales, pues el ácido ligninsulfónico es de constitución distinta, y desde luego no tiene verdaderos taninos. La reacción de estos ácidos con la materia colágena para formar el cuero, puede representarse de una manera similar a la que se efectúa con los verdaderos taninos:



siendo R el resto de la lignina y R' el resto de las proteínas de la piel. Esta reacción no puede darse como segura, pues no hay que olvidar que debido a la constitución poco conocida del ácido ligninsulfónico, está también basada en teorías. Como se ve, la combinación del ácido ligninsulfónico con la sustancia piel se verifica mediante el radical sulfónico  $-\text{SO}_3\text{H}$ .

El modo de comportarse el ácido ligninsulfónico como materia curtiente en el Sulfito de Celulosa, es algo complicado, y se comporta de una manera análoga a los taninos sintéticos del tipo Neradol. El ácido ligninsulfónico del Extracto de Celulosa es absorbido por los grupos básicos de la piel y la combinación resultante es estable al lavado de agua y contribuye a un curtido intenso de la fibra dérmica. De este modo se puede asegurar en favor del ácido ligninsulfónico la ventaja que poseen los taninos sintéticos en cuanto a la protección del cuero del curtido vegetal contra el ataque por los ácidos. El ácido ligninsulfónico tiene un peso molecular bastante elevado; el grado de curtido obtenido por el empleo de Sulfito de Celulosa depende, en primer lugar, del peso de combinación equivalente del ácido ligninsulfónico. La relación estequiométrica entre el ácido ligninsulfónico y la sustancia dérmica, encuentra siempre un obstáculo en el procedimiento de curtido, resultando que las reducciones en la velocidad de difusión pueden resultar de la grande dimensión de partículas de esta materia curtiente.

Por otra parte, el ácido ligninsulfónico contiene más de un grupo

—SO<sub>3</sub>H, y no es necesario que todos los grupos de esta naturaleza reaccionen con la piel. Otra consideración es el aumento en la combinación del tanino que se efectúa en el cuero durante el almacenaje del mismo.

De todos los estudios que se han hecho sobre el Sulfito de Celulosa como curtiente, se deduce que las propiedades curtientes de los ácidos ligninsulfónicos proceden de las características siguientes:

1) Los hidroxilos fenólicos están diseminados o esparcidos en las moléculas o partículas, permaneciendo a menudo distantes uno de otro (Ver fórmulas).

Los ácidos ligninsulfónicos difieren de los taninos naturales, aparte de la presencia de grupos ácidos sulfónicos, en la distribución esparcida del oxhidrilo fenólico.

2) Los ácidos ligninsulfónicos, como los taninos naturales, tienen partículas de pesos elevados. Si pudieran obtenerse cristalinos, serían probablemente más solubles en agua. Por esta razón, dichos ácidos existen en soluciones fuertemente sobresaturadas.

3) Los grupos sulfónicos (cada uno de los cuales está asociado con 3 ó 5 elementos estructurales que contienen 10 átomos de carbono, o un peso molecular de 550 a 900), imparten solubilidad, pero la solución es coloidal.

En el caso 1), estos grupos sulfónicos facilitan a los oxhidrilos fenólicos a manifestar su acción curtiente moderada. Ellos solos tienen propiedades curtientes, propiedades que son mejoradas por el grande peso molecular del resto del compuesto.

4) Los oxhidrilos secundarios y terciarios contribuyen a la solubilidad y ciertamente también al poder de penetración en la piel.

5) El poder de penetración es favorecido por el fuerte carácter polar de los ácidos ligninsulfónicos y por la presencia de partículas de variados tamaños. Las partículas más pequeñas penetran rápidamente en la piel, originando un precurtido que facilita la entrada de las partículas grandes.

6) Los ácidos ligninsulfónicos, como los taninos vegetales, son capaces de condensarse, y es muy posible que haya un aumento posterior del tamaño de la partícula en la fibra, conduciendo esto a una fijación firme por la materia colágena.

Sin entrar en las teorías del curtido con Extractos de Lignina se nota que el valor de combinación de estos extractos es más bajo que el de los extractos vegetales, y por tanto, se necesita una cantidad mayor en el curtido actual. Con Extractos de Lignina, además del bajo grado de curtido, el rendimiento es también bajo. (El rendimiento es el cuero rendido por 100 partes de substancia piel). En consecuencia, debe darse a los cueros un "llenado", con el objeto de darles peso y otras propiedades deseables.

Como se verá más adelante, en el análisis de estos extractos, al aumentar la concentración de la solución analítica, la cantidad de taninos decrece, presentándose este hecho aún en el caso de los límites permitidos para la concentración, pues aun cuando para el análisis se sigue el método oficial, la solución detanizada queda más o menos coloreada. De esto se concluye que la afinidad del Sulfito de Celulosa por el polvo de piel, es menor que la de los curtientes vegetales. La cantidad de substancia absorbida y fijada depende de la duración del curtido, de la concentración y del pH de los licores curtientes. Mientras mayor sea la duración del curtido, será mayor naturalmente, la cantidad de substancia absorbida; mientras mayor es la concentración, aumenta la cantidad de substancia absorbida. Esto puede apreciarse por el análisis de una piel curtida con Sulfito de Celulosa; la determinación de sólidos totales en la infusión del cuero antes y después del curtido da una idea clara de la materia total absorbida por la piel. Haciendo estas determinaciones después de  $\frac{1}{2}$ , 6 y 12 horas de curtido, se nota que al aumentar el tiempo de curtido de  $\frac{1}{2}$  a 6 horas, las cantidades de materia total absorbida aumentan de 50 a 60%. Aumentando el tiempo a 12 horas, se observa muy poca diferencia. Aumentando la concentración de la infusión de 0.4% a 3.2% de tanino, aumenta el doble la materia absorbida. Aumentando el pH de 3 a 6, se reduce a la mitad. A este respecto los Extractos de Celulosa se comportan como los taninos vegetales.

El valor curtiente del Extracto de Celulosa es inferior al de los curtientes ordinarios. Comparando estos valores, el Sulfito de Celulosa tiene un valor curtiente correspondiente al 50% del valor curtiente de los taninos vegetales, para el cuero para suelas, y de 75-85% para pieles finas.

Cuando se introducen pedazos de piel encalada y desencalada en licores de Sulfito de Celulosa, se consta que, después de 24 horas de estancia en licores a 5° Bé., la difusión y el curtido normal eran casi normales, mientras que las que estaban en licores de 10° Bé., mostraban en su medio todavía una laminilla de substancia córnea, que aumentaba de espesor a medida que se empleaban licores más concentrados, y que a 30° Bé. por ejemplo, los pedazos de piel quedaban enteramente transparentes y córneos, con aspecto de cola. El pH de los jugos empleados fué de 3.5. Al acidular no se afecta el comportamiento de los licores concentrados, mientras que el aumento de tiempo aumentó la parte córnea. Este efecto es debido a la presencia de grandes cantidades de sales neutras, lo cual impide la combinación con los ácidos ligninsulfónicos. La piel no quedaba bien curtida y estaba quebradiza y de feo aspecto. Este efecto se disminuye un poco agregando en partes el material curtiente y lavando la piel entre las adiciones, pero los resultados no son por completo satisfactorios.

Al experimentar el curtido con Sulfito de Celulosa y taninos vegetales, se observó que las pieles curtidas tenían todas las propiedades y aspecto de las pieles curtidas con taninos vegetales solos, y se dedujo que el Sulfito de Celulosa, si bien tiene la propiedad de transformar la piel en cuero, actúa mejor mezclándolo con curtientes vegetales y no usándolo solo. En estas deducciones se basa el uso del Sulfito de Celulosa como materia curtiente, aplicándolo en combinación con extractos curtientes vegetales, y puede usarse, ya sea en mezcla con ellos o bien sujetando las pieles a un precurtido o a un recurtido con el Sulfito de Celulosa.

Antes de explicar estas tres maneras de aplicación del extracto de Lignina, juzgo conveniente hablar un poco de la preparación de las pieles para el curtido con estos extractos.

Las operaciones preliminares a que debe sujetarse la piel para el curtido con Sulfito de Celulosa, son las mismas que para el curtido vegetal ordinario: Encalado, desencalado, rendido, y finalmente, pickle. Es ya bien conocido la importancia de estas operaciones preliminares, pues preparan la piel y la dejan en condiciones óptimas para el curtido. El encalado, desencalado y rendido, son exactamente idénticos a los correspondientes al curtido vegetal; pero el pickle varía un poco, sobre todo en las condiciones de acidez del mismo.

El pickle es un tratamiento preliminar que consiste en sujetar las pieles a un baño ácido que las prepara para la absorción del tanino. Además, aumenta la dispersión estructural de las fibras colágenas por un lado, y por otro imparte mayor acidez, ocasionando mayor reacción con el Extracto de Lignina; el primer factor aumenta la penetración, y el segundo la actividad de combinación del Extracto de Lignina con la fibra colágena; también el pickle contrarresta un hinchamiento excesivo en la piel que es perjudicial en el curtido con estos extractos.

La influencia del pickle sobre la velocidad del curtido (penetración) es notoria, así como también la concentración del mismo, según se ve en las siguientes tablas:

**Influencia del pickle sobre la velocidad del curtido.**

	TIEMPO		
	3 días	7 días	10 días
Piel normal.....	10%	30%	50%
Piel piclada.....	25%	75%	100%

**Influencia de la concentración del pickle sobre la velocidad del curtido.**

	TIEMPO		
	3 días	7 días	10 días
Picle débil: 1% d HCl-7% de NaCl.....	10%	30%	50%
Picle concentrado: 3% HCl-18% NaCl..	50%	100%	---

Las condiciones óptimas dependen de la concentración ácida del picle. Un picle débil no da incremento notorio en la proporción del curtido. Las condiciones óptimas son con picle concentrado y un pH de 2.5 aproximadamente. A un pH mayor disminuye la acción curtiente de los Extractos de Lignina, y a pH = 5.0 llega a ser prácticamente 0. En consecuencia, en el curtido con Sulfito de Celulosa, el picle de las pieles es indispensable y debe procurarse que sea concentrado; en vez de HCl puede usarse la cantidad correspondiente de  $H_2SO_4$ .

**Precurtido con Sulfito de Celulosa.**—El objeto del precurtido es preparar las pieles de tal manera que puedan ser sujetas al tratamiento de licores más concentrados que el que podría ser posible sin este tratamiento preliminar, reduciéndose así el tiempo requerido para el curtido. El material precurtiente debe penetrarse rápidamente, regular el grano y las fibras, y producir el grado de hinchamiento deseado, no muy excesivo, y que debe conservarse durante todo el proceso. Las pruebas hechas con Extracto de Sulfito de Celulosa muestran que este extracto puede usarse como material precurtiente produciéndose así el cuero en un tiempo muy corto.

El precurtido con Sulfito de Celulosa se hace poniendo las pieles en licores débiles (4-5° Bé.) y ajustando el pH de los licores a 2.5-3. La concentración del licor se aumenta a medida que va disminuyendo su densidad, debiendo ser el aumento regular durante el período de precurtido.

Se ha estado investigando un precurtido verdaderamente eficaz, es decir, un procedimiento según el cual los cueros puedan ser transferidos directamente a un curtido más rápido, que de los mejores resultados desde el punto de vista de la calidad, dureza, peso, sin ninguna carga artificial. De las investigaciones hechas se deduce que el Sulfito de Celulosa puede usarse como material precurtiente, con la seguridad de obtener muy buenos resultados. Las pieles precurtidas con el Sulfito de Celulosa, una vez que han sido lavadas con agua, quedan listas para el curtido propiamente dicho. El Sulfito de Celulosa penetrando primero en la piel, la prepara para recibir la acción curtiente de los verdaderos taninos, lográndose como ya dije, una economía en el tiempo del curtido y además, una buena calidad del cuero.

El prof. Vittorio Casaburi ha propuesto el Sulfito de Celulosa y una hemi-celulosa ("Tragasol") para cumplir todos los requisitos de un buen precurtido. Asegura que mientras se curte con Sulfito de Celulosa, se lubrican las fibras de la piel, abriéndose paso para el verdadero tanino; al mismo tiempo, las diferentes preparaciones del Sulfito de Celulosa, junto con los verdaderos taninos, pueden formar un conjunto complejo que curte más rápidamente. Según Casaburi, un buen precurtido con Sulfito de Celulosa depende de la preparación del extracto, de su pureza y sobre todo, de su contenido en ácido y de su pH. Pero un uso

exagerado del Sulfito de Celulosa podría dar resultados opuestos a los que se pretenden obtener. Hay que tener en cuenta también que la presencia de muchos taninos ácidos y astringentes, de una especie determinada, es perjudicial, pues si hay demasiados, los no-taninos no pueden cumplir su misión y acaban por ser atraídos por los taninos ácidos (Astringentes). Por lo mismo, los taninos ejercen una atracción más grande sobre los no-taninos ácidos, que sobre éstos que se encuentran ya en los conductos de la piel. El Tragasol (Hemi-celulosa) ayuda al Sulfito de Celulosa a desempeñar su papel, penetrando también en la piel, regularizando la penetración de agentes ácidos astringentes. Pero el Tragasol tiene una gran desventaja, pues no puede resistir a la acción atractiva de los taninos, uniéndose a ellos; en los licores curtientes más usados hay muchos de estos taninos atractivos, pero no pasa lo mismo en el Sulfito de Celulosa, es decir, que el Tragasol se puede combinar con los taninos, pero no con el Sulfito de Celulosa.

Por diferentes experiencias se ha demostrado que la adición de Sulfito de Celulosa a los taninos ordinarios, acelera el curtido.

Según el Prof. Casaburi, para el precurtido con Sulfito de Celulosa deben tenerse siempre presente los puntos siguientes:

1) Los jugos usados y débiles, lo mismo si contienen una cantidad media de taninos, que los jugos frescos astringentes de la misma graduación, curten con mucha frecuencia más rápidamente.

2) La presencia de una cantidad muy grande de ácido retarda el curtido.

3) Se puede hacer uso del Sulfito de Celulosa con el Tragasol, sin temor de la formación de algún precipitado.

4) La presencia de Tragasol puede evitar el inconveniente de un ácido de fuerza muy grande.

5) Después de algunos días de tratamiento con los licores preparados con Sulfito de Celulosa, ácido y Tragasol, en proporciones apropiadas, los cueros se curten más rápidamente en licores más concentrados, preparados con taninos ordinarios.

Es preciso poner atención particular a la proporción de ácido con respecto al Tragasol y al tanino. Si por ejemplo, se hace uso de mucho ácido, se obtiene como resultado que el curtido de las pieles será más lento. No debe pues pasarse de ciertos límites, porque el Tragasol sólo permite el uso de la cantidad de ácido justamente necesaria para conservar el hinchamiento indispensable sin ocasionar efectos nocivos.

El método de Casaburi consiste pues en precurtir las pieles con licores de proporciones y concentraciones apropiadas, preparadas con Sulfito de Celulosa, Tragasol y ácido. Este método, no obstante las ventajas que asegura el autor, no es muy empleado, pues se obtienen resultados satisfactorios precurtiendo con Sulfito de Celulosa solo.

Finalmente, el precurtido con Sulfito de Celulosa da menos buenos resultados que el uso del mismo en el recurtido de pieles curtidas con extractos vegetales, o en el curtido con mezcla de Sulfito de Celulosa y extractos vegetales.

**Recurtido con Sulfito de Celulosa.**—Para obtener mayor rendimiento se escurren los cueros y se practica después un recurtido. Para esto los cueros se introducen en un tambor con la cantidad determinada de extracto recurtiente, y se les agita continuamente hasta que éste ha sido absorbido totalmente.

Para el recurtido pueden emplearse ventajosamente los Extractos de Celulosa en mezcla con los productos habituales. Se obtienen así cueros de una firmeza notable, cosa deseable en los cueros para suela. Por otro lado, si el Extracto de Celulosa empleado contiene muy pocas cenizas, se tendrá un cuero también con el mínimo de cenizas y por consiguiente, el aumento de peso no será debido a materias minerales fijadas, cosa que sucederá usando otros productos.

Muchos de los productos recurtientes comerciales contienen Sulfito de Celulosa, que aumenta la solubilidad de los taninos vegetales difícilmente solubles y promueve la penetración del extracto en el cuero por reducción de la viscosidad de la mezcla y hace más claro el color.

Para el recurtido con Sulfito de Celulosa, las pieles curtidas con extractos vegetales se someten a un lavado con agua y se ponen en contacto con licores débiles de Extracto de Celulosa, cuya concentración se aumenta también a medida que disminuye su densidad, suspendiéndose el tiempo de contacto cuando el cuero ya no absorbe más Sulfito de Celulosa, lo que puede saberse cuando la densidad del licor no ha bajado en un tiempo más o menos largo. El pH de los licores debe ser también de 2.5 a 3. Algunos curtidores emplean el Sulfito de Celulosa como recurtiente, usándolo en polvo y no en solución, durante el engrasado de las pieles. Para esto mezclan la grasa, un poco de agua y el Sulfito de Celulosa en polvo; la cantidad de agua que tienen los cueros y la pequeña cantidad que se agrega para el engrasado, es suficiente para que la absorción del Sulfito de Celulosa se efectúe por completo, aumentándose así el peso del cuero terminado, y por lo mismo su rendimiento, y aclarando mucho el color de las pieles.

En mi concepto, basado en mis experiencias, se logran mejores resultados recurtiendo con licor de Sulfito de Celulosa, aumentando las concentraciones del mismo como ya dije antes, pues la penetración de este extracto se facilita más en estas condiciones, obteniéndose mejores resultados respecto a carga y color, y en general a la calidad del cuero terminado. En los experimentos de curtido que hice, obtuve muy buenos resultados usando en esta forma el Sulfito de Celulosa como recurtiente, y de ellos puedo concluir que el recurtido con estos extractos es más eficaz que el precurtido con los mismos.

### **Curtido con mezcla de Sulfito de Celulosa y extractos vegetales.—**

Muy buena aplicación del Sulfito de Celulosa en el curtido de pieles se logra mezclándolo, en proporciones convenientes, con los extractos vegetales más usados, pues en esta forma, además de obtener un cuero con las mismas propiedades físicas y químicas que las de los cueros curtidos con extractos vegetales solos, se disminuye muchísimo el tiempo del curtido y el costo de los materiales curtientes empleados.

Los experimentos que se han hecho a este respecto, indican que el Sulfito de Celulosa puede mezclarse con los extractos vegetales conocidos, usándose satisfactoriamente en el curtido. La economía de su uso depende del precio comparativo por unidad de contenido en "taninos" y la eficiencia que da cada material.

Un factor de importante consideración en el uso del Sulfito de Celulosa es que estos extractos son más ácidos que los extractos vegetales pero pueden mezclarse con ellos para producir licores de una acidez muy aproximada a la deseada. Mezclando estos extractos en proporciones tales que de la mezcla resulte una concentración ácida un poco más baja que la deseada, la acidez puede ajustarse después usando ácido láctico y una serie de licores estériles en los cuales la acidez puede ser científicamente controlada con mayor facilidad.

El resultado de mezclar el Sulfito de Celulosa con otros extractos se estudió con el objeto de determinar si el contenido en taninos de la mezcla, demostraría que podría hacerse una substitución igual en la base del contenido de taninos. Para este objeto se prepararon muestras de polvo de madera de castaño, quebracho y otros extractos vegetales conocidos, y se tamizaron para hacerlas uniformes. Estas, junto con una muestra de Extracto de Sulfito de Celulosa fueron sometidas al análisis de "sólidos totales", "sólidos solubles", "insolubles", "no-taninos" y "taninos". A todas las soluciones se ajustó el pH a 3.5 antes del análisis, con el objeto de sujetar todas las soluciones a las mismas condiciones y poder apreciar el cambio con la intervención del Sulfito de Celulosa.

Se hicieron después soluciones de quebracho y castaño, conteniendo un tercio de Sulfito de Celulosa sobre el contenido en taninos. Se analizaron estas mezclas según el método de A. L. C. A., y los resultados obtenidos se compararon con los valores calculados para el análisis de las soluciones sin mezcla. Los resultados pueden verse en la tabla siguiente:

a) Resultados calculados b) Resultados analíticos	Mezcla No. 1		Mezcla No. 2	
	2/3 quebracho		2/3 castaño	
	1/3 Sulfito Celulosa		1/3 Sulfito Celulosa	
	a	b	a	b
Sólidos totales .....	0.600	0.593	0.607	0.603
Sólidos solubles.....	0.564	0.576	0.603	0.599
Insolubles.....	0.036	0.017	0.003	0.003
No-Taninos .....	0.137	0.136	0.213	0.212
Taninos.....	0.247	0.440	0.389	0.386

Los resultados están expresados en gramos por 100 c. c. de solución de concentración analítica, (aproximadamente 4 gramos de tanino por 1,000 c. c.).

Como se ve por la tabla, los resultados analíticos casi corresponden a las cantidades calculadas para los diferentes ingredientes. Una importante excepción se presenta en el caso del quebracho: los resultados analíticos para "Insolubles" resultaron más bajos y para "Taninos" más altos que los calculados. El extracto de Sulfito de Celulosa actúa sobre los insolubles en el quebracho de tal manera que ocasiona que una porción de ellos puede determinarse como taninos. De estos resultados se concluye que cualquier sustitución-proporcional de los extractos vegetales ordinarios por Sulfito de Celulosa sobre el contenido en taninos, no resultará un contenido más bajo en taninos, para la mezcla, que el determinado por el cálculo.

En el curtido mixto, es decir, con taninos vegetales y Sulfito de Celulosa en mezcla, se ha observado que la piel absorbe los dos compuestos, pero primero el tanino vegetal y en seguida el Sulfito de Celulosa, y éste, una vez absorbido, no se deja desplazar por los taninos vegetales siguientes.

Mezclando Sulfito de Celulosa con extractos curtientes vegetales, el primero tiende a alterar el comportamiento de los segundos, aún frente a las reacciones de identificación de ellos, como la prueba del anhídrido ftálico para el quebracho, que falla en presencia de 50% del Sulfito de Celulosa.

Ya he dicho antes que el ácido ligninsulfónico es reconocido como el agente curtiente activo en el extracto de Sulfito de Celulosa, y sin embargo, su uso exclusivo produce un producto duro, como pergamino. Su uso real es en combinación con curtientes vegetales. Cuando se usa en los licores curtientes, reduce el tamaño de las partículas de los taninos vegetales, ejerce una acción solubilizante sobre los insolubles, aumenta la penetración de los licores dentro de la piel, reduce el peligro de los casos de endurecimiento cuando se aplican muy pronto licores muy concentrados, y permite el uso de más ácidos, sin precipitación del tanino.

La cantidad de Sulfito de Celulosa que ha de mezclarse con los extractos vegetales, es un dato de importancia. No es conveniente usar más de un tercio (40% cuando mucho) de Sulfito de Celulosa líquido en una mezcla de extracto que contenga 30-40% de taninos, y una cantidad en proporción más pequeña del material sólido, pues cantidades mayores perturban el curtido, y aumentan las cenizas del cuero y los sólidos solubles. La proporción más conveniente para el Sulfito de Celulosa en polvo es de 20-25% sobre la cantidad de los extractos vegetales empleados. El pH de los licores debe estar entre 2 y 4, pues un pH mayor da un cuero descolorido y de mala calidad.

La higroscopicidad del cuero curtido en parte con Sulfito de Celu-

iosa es ligeramente mayor que la de los cueros curtidos con taninos vegetales. Esta pequeña desventaja no es digna de consideración, si se tienen presentes las innumerables ventajas que presenta el uso del Sulfito de Celulosa en el curtido vegetal, algunas de las cuales pueden apreciarse, desde el punto de vista analítico, en el siguiente cuadro que representa el análisis de un extracto de Sulfito de Celulosa, de quebracho y de la mezcla de ambos en la proporción de 50%. (El Sulfito de Celulosa se usó como extracto líquido).

	Sulf. de Cef. Solo	Quebracho Solo	Calculado sobre la mezcla al 50%	Análisis de la mezcla al 50%	Ganancia	Pérdida
Sólidos totales.....	50.02	51.18	50.60	51.40	0.80	
Sólidos Solubles.....	50.02	43.75	46.88	49.52	2.64	
Insolubles.....	0.00	7.43	3.71	1.88	—	1.83
No-taninos.....	23.31	5.01	14.16	16.61	2.45	
Taninos.....	26.71	38.74	32.72	32.91	0.19	

Como se ve en el cuadro, la única pérdida que hay sobre los resultados calculados y los resultados analíticos, es la de insolubles, y esta pérdida es ventajosa. La ganancia en taninos es poca, comparada con el aumento de no-taninos y de sólidos solubles.

La aplicación del Sulfito de Celulosa en mezcla con curtientes vegetales, consiste en mezclarlo con dichos extractos sólidos y disolver la mezcla en agua, hasta obtener una concentración baja para iniciar el curtido, o bien en mezclar las soluciones de los extractos de tal modo de obtener una solución de la concentración indicada para el comienzo del curtido. Como en todos los casos, la concentración de la mezcla en solución se va aumentando conforme sea necesario. Desde el principio del curtido el color de la piel se aclara bastante, obteniéndose un cuero de color agradable, indispensable principalmente en el cuero para suelas.

Empleando el Sulfito de Celulosa en esta forma, se obtienen tan buenos resultados como cuando se usa en el recurtido.

**Mezclas con los extractos sintéticos.**—Se encuentra en el comercio, bajo diferentes nombres, cierto número de productos designados con el nombre de "Taninos Sintéticos". Prácticamente, casi todos estos compuestos derivan de alquitranes de hulla, y son, ya productos de concentración, ya derivados de compuestos aromáticos, (Fenoles, Cresoles, Naftoles, etc.).

Obtenidos por condensación y sulfonación por medio de ácido sulfúrico y después neutralizados, no pueden usarse sin peligro si todavía contienen ácido libre. Suministran cueros de corte muy claro y sin peso. Es un hecho conocido que una piel curtida con tanino sintético dá un cuero extremadamente ligero, lo cual presenta un gran inconveniente. Por

esta razón éstos taninos sólo se usan en el precurtido o para blanquear los cueros.

Pero si se mezclan algunos taninos sintéticos de buena calidad, con Sulfito de Celulosa, se obtienen en el curtido excelentes resultados. Esta mezcla, poseyendo materia vegetal, permite obtener los cueros con muy buenos rendimientos. La penetración es extremadamente rápida y la duración es más o menos tres veces menor que en el curtido ordinario. Además, las fibras son largas, y el cuero se presta bien a un relleno que puede practicarse en toneles, por los métodos habituales.

Si se usa un tanino sintético que contenga muchas materias minerales, mezclándolo con Sulfito de Celulosa, el producto resultante tendrá una cantidad normal de cenizas, si se emplea un Sulfito de Celulosa que tenga muy pocas cenizas. La adición de 15% de tanino sintético que contenga 9% de cenizas, a un Extracto de Celulosa que contenga un 2% de cenizas, da un producto con 3% de cenizas, cantidad normal en el quebracho, por ejemplo. El color de los cueros variará de acuerdo con la calidad del Sulfito de Celulosa empleado.

La aplicación de Sulfito de Celulosa en mezcla con taninos sintéticos, ha sido muy poco generalizada.

**Sulfito de Celulosa en el Curtido Mineral.**—Nuevas experiencias han demostrado que el Sulfito de Celulosa puede utilizarse en curtiduría no sólo en el curtido vegetal, sino aun en el mineral, o mejor dicho, en el curtido mixto cromo-vegetal. En esta clase de curtidos, según se ha comprobado, el Sulfito de Celulosa no es descompuesto por los baños de cromo que estabilizan y permanecen eficaces en medio muy ácido; el Sulfito de Celulosa actúa pues como agente coloidal de reducción y de curtiende vegetal.

Un curtido preliminar con cromo hace a la piel capaz de ser curtida con Sulfito de Celulosa, permitiendo un 33% más de absorción de Sulfito de Celulosa en comparación con pieles que no han sufrido ese curtido al cromo preliminar. Las pieles curtidas así son de calidad satisfactoria y están dentro de los límites de las especificaciones.

La aplicación del Sulfito de Celulosa en el curtido al cromo, ha sido muy poco estudiada y en consecuencia, poco se conoce de ella.

**GRADO DE CURTIDO.**—El porcentaje de "Tanino fijado" en el cuero, no puede determinarse directamente, pero se obtiene por diferencia entre 100 y la suma de los porcentajes de humedad, aceites y grasas, materia soluble en agua, substancia piel, y cenizas insolubles. El grado de curtido se define como el número de partes de tanino fijado por 100 partes de substancia piel, o:

$$\text{Grado de curtido} = \frac{\% \text{ Tanino fijado}}{\% \text{ Substancia Piel}} \times 100$$

De la definición de grado de curtido se comprende que se refiere solamente al curtido vegetal, es decir, a los cueros curtidos con extractos vegetales, que poseen verdaderos taninos y también al Sulfito de Celulosa que aunque no posee verdaderos taninos, se considera como tales a la materia absorbida por la piel. En el curtido con extractos vegetales, el grado de curtido de los cueros es muy importante, puesto que da una indicación exacta del tanino fijado. Mientras mayor es el grado de curtido, es mayor la cantidad de tanino fijado, permitiendo usar también este valor como una indicación de un curtido más completo.

En el curtido con Extractos de Lignina, sin embargo, hay una gran similitud con el curtido vegetal, considerando que ambos extractos contienen sustancias aromáticas con grupos carboxilos e hidroxilos. El grado de curtido de los cueros curtidos con Sulfito de Celulosa, es, sin embargo, mucho más bajo que el de los cueros curtidos con extractos vegetales únicamente, siendo de 40 a 50 contra 65 a 75.

Si se considera el curtido como un tipo de combinación entre las moléculas de las proteínas de la piel con las moléculas del tanino, esta diferencia podría explicarse por una habilidad menor de la piel para combinarse con el Extracto de Lignina. Es de interés, sin embargo, comparar los pesos moleculares. El ácido ligninsulfónico purificado por diálisis, tiene un peso molecular de 1.136, determinado por el método crioscópico (Samec). El peso molecular del tanino natural es de 10,000 a 12,000 y solamente a muy bajas concentraciones es de 3,000 a 4,000. El bajo grado de curtido del cuero-lignina de ningún modo indica malas propiedades curtientes del Sulfito de Celulosa, pero tal vez para curtir una cantidad dada de piel, se requiere más Sulfito de Celulosa que el extracto curtiente vegetal.

Se considera que un cuero bien curtido con Sulfito de Celulosa deberá tener un grado de curtido entre 45 y 55, sin capa translúcida aparente en el centro, siendo éste un valor muy inferior al correspondiente a los cueros curtidos con taninos vegetales ordinarios, pues éste es de 65-75 y algunas veces aún mayor.

El pH de los licores curtientes tiene grande influencia sobre el grado de curtido, pues éste disminuye a medida que el pH aumenta, según puede verse en el siguiente cuadro que representa la influencia del pH sobre el grado de curtido de unos cueros curtidos con Sulfito de Celulosa.

	pH 2.5	pH 4.0
Grado de curtido	..... 41	10

Si se usa un exceso considerable de Extracto de Lignina y los licores se cambian frecuentemente, se puede obtener un alto grado de curtido que se aproxima al del cuero para suelas curtido con taninos vegetales. Un cuero curtido con Extracto de Sulfito de Celulosa (200%), de

26% de taninos y lavado con agua rápidamente durante la noche después de curtido, tuvo un grado de curtido de 72.4.

El grado de curtido puede aumentarse además por los métodos siguientes:

A). Un curtido Iraccionado (descrito por Masner y Samec. Coll. 1935-439), pero esto puede ser impracticable y demasiado costoso para la práctica corriente.

B). El aumento de duración del curtido.

C). La alteración química del Extracto de Lignina, por combinación con los productos de condensación del formaldehído. Esta puede ser muy costosa en la época actual.

D). Precurtido con sales de cromo; esto da un aumento en la absorción del agua del cuero y probablemente todos los tipos de precurtido tienen el mismo efecto.

E). El empleo de extractos curtientes vegetales para el llenado.

Estas operaciones aumentarán el grado de curtido hasta 50-60, lo cual es suficiente.

El Sulfito de Celulosa se emplea de preferencia en el curtido de cueros para suela, pues para pieles finas no llena por completo los requisitos indispensables. Con el uso del Sulfito de Celulosa en el curtido de pieles para suela, al mismo tiempo que se obtiene una disminución de depósitos y un jugo más limpio y menos fermentescible, se obtiene una penetración más rápida, un color más claro en el cuero y más agradable, y mejor rendimiento, pues el aumento en peso es notorio. La economía de extractos curtientes vegetales y la disminución del tiempo de curtido, empleando Sulfito de Celulosa, son dos ventajas de importancia para el curtidor.

Para determinar el fin del curtido con el Sulfito de Celulosa, en la práctica, es posible usar la prueba ordinaria del ácido acético, sobre una sección gruesa del cuero. Debe recordarse sin embargo, que en la mayoría de los cueros curtidos con Extracto de Lignina, hay una capa gruesa central un poco translúcida, pero no se hincha en ácido acético. La prueba del agua caliente que se utiliza en la suela vegetal, da resultados negativos para los cueros completamente curtidos con Sulfito de Celulosa. El grado de curtido de la capa translúcida central es apreciablemente más bajo que el que corresponde al grano o a la flor, pero sin embargo, muestra un curtido razonablemente bueno. Algunos investigadores consideran esta capa translúcida como característica del curtido con Extractos de Sulfito de Celulosa, pero de acuerdo con las experiencias de E. Belavsky, es posible evitar su formación previniendo el hinchamiento de la piel durante el curtido. Parece que la formación de esta capa translúcida es una clase de curtido especial originado por algunos constituyentes altamente dispersados del Extracto de Lignina sobre la piel hinchada.

Por combinación de un curtiente de Formol y de Extracto de Celulosa se pueden obtener ciertos cueros muy propios para la confección de artículos de guantería, portafolios, y otros que no deben estar sujetos al contacto del agua, pero sin tener por esto cualidades equivalentes a los curtidos con curtientes vegetales.

Esta combinación Extracto de Celulosa-formol no convendría siempre para todos los cueros, en razón de la grande permeabilidad y la extraordinaria capacidad de absorción de agua que adquieren los cueros así curtidos. El curtido con Extracto de Celulosa solo, dará cueros menos permeables al agua, pero tendrán sin embargo, gran capacidad de absorción de agua y no se prestarán para la fabricación de suelas en razón de su gran dureza y friabilidad. Impregnando el cuero curtido con Sulfito de Celulosa, con aceite de lino, se podrá obtener un buen cuero para suelas, pero no tendrá todas las propiedades del curtido con extractos vegetales. Por otra parte, los ensayos de impregnación con azufre no dan resultados satisfactorios. Se ha pensado en la impregnación de materias grasas, resinosas o sustancias análogas, como se hace con las suelas cromadas, pero se ha demostrado que en razón de su alto contenido de substancia dérmica inalterada, estos cueros a la celulosa no resistirán bastante las temperaturas a las que tendrían que sujetarse para el efecto. En estas condiciones, el empleo del Extracto de Celulosa para la fabricación de cueros para suela solamente podrá practicarse en combinación con un curtiente vegetal. Estando establecido que el Extracto de Celulosa disminuye notablemente la viscosidad de los extractos curtientes vegetales, favoreciendo de este modo su penetración y aclarando la tinta del cuero, no hay nada que objetar contra el empleo de proporciones razonables de Extracto de Celulosa en el curtido. Se sabe que por razones económicas, en Alemania, se reemplaza el 10% del tanino vegetal por tanino celulósico o sintético. Los cueros obtenidos por curtido combinado con extracto de celulosa y taninos vegetales, sujetados al análisis, dan un 33% de tanino celulósico y 67% de tanino vegetal. El cuero así curtido presenta en general las mismas propiedades que el curtido con taninos vegetales.

La condición más importante durante el curtido con Sulfito de Celulosa, es el rendimiento de la piel y la prevención del hinchamiento durante el curtido. Piclando, precurtiendo con taninos sintéticos, sales de cromo, o con formaldehído, se aumentará muchísimo el valor del curtido. De otro modo las condiciones que llevan a un hinchamiento excesivo son nocivas y pueden realmente impedir un curtido completo.

No es difícil obtener la piel rendida, pero la dificultad es mantener el rendimiento durante el curtido, considerando que el curtido óptimo es a pH 2.5 a 3. El rendimiento para las pieles que van a curtirse con Sulfito de Celulosa se hace con Pancreatina, bajo las mismas condiciones que el de las pieles que han de curtirse con extractos vegetales.

Muy a menudo durante el curtido con Extractos de Lignina, el curtido inicial es muy rápido y la línea entre las partes curtidas y las no curtidas es muy marcada. Más tarde, esta agudeza desaparece poco a poco, siendo esto una indicación de que toma lugar el hinchamiento. En este caso, el cuero terminado tendrá una porción central no curtida. Aún no ha sido dada una razón teórica para esto, excepto por Bass, quien sugirió que hay tensión entre la piel de grano menos liso y el material curtiente muy estable. Ya dije antes que para contrarrestar el hinchamiento es muy conveniente dar un picle a las pieles.

La adición de electrolitos a los Licores de Extracto de Lignina, tiene un efecto favorable solamente a pH cerca de 2.5, cuando acelera la penetración, pero a un pH mayor, este efecto llega a ser menos marcado, y a un pH aún mayor, decrecerá la cantidad de tanino fijado.

La concentración tiene un efecto sobre el curtido, puesto que a altas concentraciones se acelera la difusión y tiende a un grado de curtido más alto. Este efecto de la concentración es bien conocido en el análisis de los Extractos de Lignina con polvo de piel.

Respecto a la cantidad de Extracto de Lignina necesario para obtener un cuero útil, se encuentra por cálculo que es menor que la cantidad de tanino vegetal necesario, como puede notarse de consideraciones teóricas. Bajo condiciones normales, se necesita de 30 a 40% de tanino ordinario para obtener cuero para suela. Pero con Extracto de Celulosa puro, se necesita 50% de un extracto que contenga 30-35% de taninos.

Parecería que hay alguna dificultad respecto al uso continuo de los licores de Sulfito de Celulosa debido al alto contenido de no-taninos; se hicieron una serie de pruebas cuyos resultados aparecen en la tabla siguiente: 3 lotes separados de piel piclada se curtieron consecutivamente en el mismo licor de Extracto de Lignina, usando un exceso de licor; los cueros se lavaron después, se secaron y se analizaron, y la composición del licor se determinó al final de cada prueba. Como se verá en la tabla, el contenido en taninos del licor decrece después de cada prueba, mientras que los no-taninos permanecen casi constantes. La densidad del licor final fué 8° Bé.

### LA POSIBILIDAD DE USAR LICORES VIEJOS

Núm. de prueba	CONTENIDO EN TANINOS		CONTENIDO EN NO-TANINOS		Grado de curtido del cuero
	antes del curtido	después del curtido	antes del curtido	después del curtido	
1	13.51	9.5	12.88	13.06	61.8
2	9.5	6.5	13.06	12.00	40.0
3	6.5	3.5	12.00	12.50	31.0

Como se ve en el cuadro, el grado de curtido baja muchísimo usan-

do licores viejos, por consiguiente debe cambiarse frecuentemente el licor.

Parece que el licor de lignina es un sistema poli-dispersado que contiene partículas de diferentes tamaños. La piel tomará primero las partículas que sean más o menos del mismo tamaño que las de los licores de taninos vegetales, como lo indica el alto grado de curtido del primer cuero (ver tabla). En el licor residual están las partículas más grandemente dispersadas, dando un grado de curtido más bajo.

De este modo puede darse una explicación de la formación de la capa media translúcida. Si la piel es curtida por una cantidad insuficiente de licor de Extracto de Lignina, las partículas de mayor tamaño se extenderán a las capas superficiales de la piel, y solamente las partículas más altamente dispersadas serán destinadas a curtir las secciones interiores. Se deduce, por lo mismo, que puede obtenerse un curtido normal sin capa translúcida, ya sea curtiendo en un gran exceso del extracto o por cambio frecuente de los licores.

Finalmente, para un curtido correcto con extracto de Sulfito de Celulosa, deben observarse los siguientes puntos:

a) Desencalado completo; b) picle largo en licor concentrado; c) El pH del licor curtiende debe ser aproximadamente 2.5; d) El hinchamiento durante el curtido, debe evitarse; e) Adición de sales neutras al licor; f) La concentración debe ser de 8° Bé; g) El licor debe cambiarse frecuentemente; h) El curtido se hace mejor en tambores; i) Un lavado completo después del curtido es esencial.

Estas recomendaciones se aplican al uso del Extracto de Sulfito de Celulosa solo, para un curtido prácticamente correcto.

Si los extractos se usan en mezcla con curtientes vegetales o compuestos de cromo, se requieren condiciones un poco diferentes.

El cuadro siguiente muestra algunas de las condiciones que debe tener el licor de Sulfito de Celulosa para algunas de sus aplicaciones:

#### Extracto Usado:

Respecto a:	Como curiente	Para sulfitar	Para Relleno
Contenido en Fe	Libre de Fe	Libre de Fe	Libre de Fe
Contenido en Cal	Libre de Cal	Es permitido poco más de 0.1% sobre la substancia seca.	
pH	2.5	5-5.5	4.0
Contenido en Sulfito	Inofensivo	3%SO <sub>2</sub>	Inofensivo
Contenido en Azúcar	Fermentos	Fermentos	Sin importancia
Taninos / No-Taninos	Alto	Alto	Sin importancia

## V.—INFLUENCIA DEL pH EN LOS LICORES DE SULFITO DE CELULOSA

El pH tiene grande importancia en los extractos curtientes, interviniendo mucho en la penetración, pues la facilita y la vuelve más rápida, cuando el pH es adecuado, ya que cuando está elevado, además de retrasar la penetración del curtiente en la piel, hace al licor fácilmente fermentescible y oxidable.

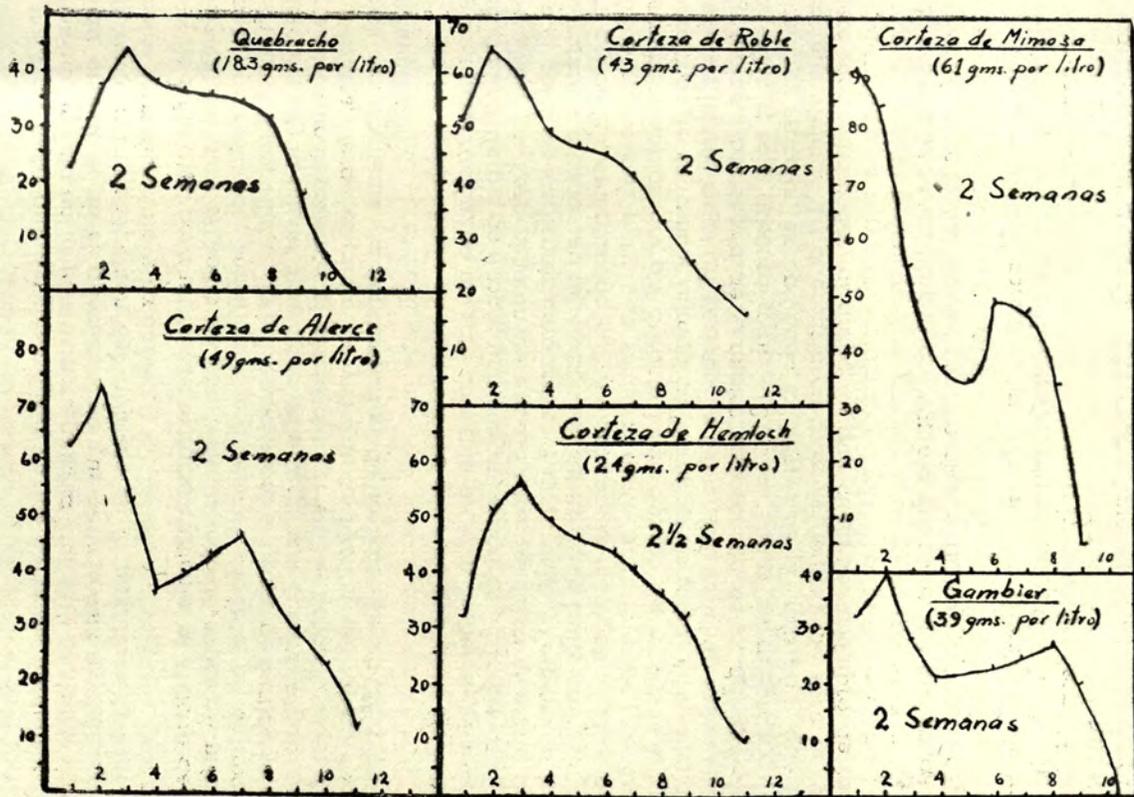
Se sabe que, para un mismo extracto curtiente, el Método de Análisis Oficial para el polvo de piel (este método lo explicaré más adelante), da resultados sensiblemente diferentes, según el pH del extracto. (Wilson y Kern, 1922). Su influencia sobre el grado de curtido es considerable, según puede apreciarse en el siguiente cuadro, según Thomas y Kelly, que representa el efecto del pH en los licores curtientes más conocidos, desde el punto de vista de la fijación del tanino sobre la piel; naturalmente, la concentración de la solución no deja de tener influencia.

Se ha comprobado de una manera general, que para obtener una buena penetración, de un licor curtiente de 4° a 5° Bé, es necesario un pH de 2, y un pH de 4 para una concentración de 1°-2° Bé.

Wilson y Kern hicieron un estudio especial sobre el efecto del pH en el color de los licores de gambier y quebracho. Prepararon los dos extractos y a cada uno agregaron suficiente ácido fosfórico hasta lograr un pH de 2.5, determinado por el electrodo de hidrógeno. El ácido fosfórico se agregó para que actuara como amortiguador, previniendo grandes cambios del pH durante largo tiempo de reposo. A iguales porciones de cada licor agregaron hidróxido de sodio para obtener una serie de licores cuyo pH variaba de 3.0 a 12.0, teniendo todos ellos 1% de tanino. Las series de Gambier variaron en color, de café claro a pH=3.0, a rojo oscuro a pH=12.0. Las series de quebracho fueron similares en color, exceptuando los licores de pH más bajo, que tenían un tinte violeta. La diferencia en color evidentemente tuvo un verdadero efecto indicador, al grado de que cualquier miembro de la serie podía igualarse con otro, igualando el pH. Todos los miembros de la serie aparecían prácticamente iguales cuando se ajustaba a todos el pH a 3. Esta reversibilidad del cambio del color, sin embargo, no se encontró cuando los licores permanecían expuestos mucho tiempo al aire, con valores mayores del pH.

Wilson y Kern observaron también que las soluciones de taninos vegetales que tengan un pH elevado, se precipitan al estar mucho tiempo en contacto del aire, cuando se acidula la solución; después de dejar un licor de pH=9 durante 24 horas, se produce un precipitado voluminoso al acidular a pH=3. Observaron que en soluciones de pH más

Gramos de Tonino combinados con 100gms. de Piel



pH del licor curtiembre

bajo, este efecto se reduce considerablemente en cuanto a rapidez, y cosa curiosa, no sucedía esto con soluciones más alcalinas que  $\text{pH}=9$ .

Como se ve, el  $\text{pH}$  tiene grande influencia en los extractos curtientes vegetales, sobre todo desde los puntos de vista de la fijación del tanino por la piel, del color del extracto, y por consiguiente, del cuero curtido, de la precipitación del extracto, y además, ejerce influencia notable sobre la oxidación y la fermentación de los licores curtientes.

La influencia que tiene el  $\text{pH}$  sobre los licores del Sulfito de Celulosa es la misma que sobre los curtientes vegetales, ya que, desde el punto de vista de las propiedades curtientes, hay grande similitud entre éstos y el primero.

Las consideraciones del  $\text{pH}$  sobre los extractos curtientes vegetales, tienen su importancia para los extractos de Sulfito de Celulosa, que, aunque casi siempre se utilizan en mezclas con otros curtientes, deben modificar convenientemente el  $\text{pH}$  de la mezcla, sin precipitación de los taninos, como sucede cuando el  $\text{pH}$  se ajusta con ácido acético, láctico o butírico.

Sobre la influencia del  $\text{pH}$  en la fijación del tanino de Sulfito de Celulosa, G. A. Arbuzov ha hecho un estudio interesante con extracto de Sulfito de Celulosa amoniacal y extracto de roble. Utilizó en sus pruebas los extractos "Ampech" y "Amsok", siendo el primero un extracto que contiene una mezcla de roble y Sulfito de Celulosa (1:1 taninos), y el segundo también una mezcla, preparada con cáusticos concentrados, conteniendo sales de Ca y Mg. En el curtido de Sulfito de Celulosa con estos extractos, y un curtido final con extracto de roble, los taninos se combinan con la materia colágena ya combinada con el tanino del Sulfito de Celulosa, de donde este último se desplaza gradualmente con un  $\text{pH}$  más alto, siendo el desplazamiento mayor a  $\text{pH}=4$ . En el curtido final, notó una pequeña baja de tanino en comparación con la combinación en un curtido individual con Sulfito de Celulosa solo, en soluciones de  $\text{pH}=2$  y a  $\text{pH}=5$  y  $6$ , siendo mayor en el curtido final con un  $\text{pH}$  de la solución entre  $3$  y  $4$ . Cuando curtió con extracto de roble y dió un curtido final con "Ampech" y "Amsok", observó que los extractos de Sulfito de Celulosa se combinan con la materia colágena ya combinada con el tanino del extracto de roble, teniendo lugar un pequeño desplazamiento del tanino de roble, siendo este desplazamiento menor mientras mayor es el  $\text{pH}$ . En este caso la fijación del Sulfito de Celulosa es menor en comparación con un curtido de Sulfito de Celulosa solo. Para los extractos "Ampech", la baja absoluta en la fijación del Sulfito de Celulosa, es idéntica para  $\text{pH}=2$  y  $4$ , y no depende del  $\text{pH}$  del curtido con extracto de roble, sin embargo, la pérdida relativa de fijación a  $\text{pH} = 4$  en el curtido final, es más alta que a  $\text{pH} = 2$ . Lo mismo pasó en el curtido final con soluciones "Amsok", con la única diferencia que la baja relativa y absoluta en la fija-

ción del pH del Sulfito de Celulosa, que también aquí fué independiente del pH del curtido con roble,, es menor a  $\text{pH} = 2$  del curtido final que a  $\text{pH} = 4$  del curtido con mezcla de soluciones de Sulfito de Celulosa "Ampech" y de roble. La pérdida relativa de fijación del tanino de roble presente en la mezcla de soluciones, no depende del pH del curtido, para la misma mezcla. La pérdida relativa de fijación del Sulfito de Celulosa y las soluciones mezcladas con el extracto "Ampech", aumenta con el aumento del pH del curtido. Para un  $\text{pH} = 6$ , la cantidad absorbida de Sulfito de Celulosa es insignificante.

De las experiencias de Arbuzov se puede deducir que en el curtido con Sulfito de Celulosa el pH debe ser inferior a 5, pues a un pH mayor la absorción del tanino del Sulfito de Celulosa es casi nula.

El color de la solución de un extracto cualquiera depende del pH, y ya se ha visto que el color de un extracto curtiente debe ser lo más claro posible. Pero en el caso del Sulfito de Celulosa, el color a un pH definido depende también del pH durante la purificación, de la temperatura, y del tiempo de acción del medio alcalino. Recordando lo dicho en la fabricación de estos extractos, debo repetir aquí que el efecto de la temperatura sobre el color se inicia cuando el pH llega a 7 y es debido a un cambio irreversible. Muchas patentes, especialmente las de purificación con cal; recomiendan poner el licor fuertemente alcalino, pero si se abusa de la alcalinidad, se disminuye mucho el porcentaje de taninos. En la purificación de estos extractos por procedimientos alcalinos, la acción de la sosa es un poco rara, según dije ya, pues al agregar NaOH, el pH invariablemente sube a 9; arriba de 9, grandes cantidades de sosa sólo producen un pequeño aumento en el pH, que, si el licor está en reposo durante algún tiempo, no puede elevarse arriba de 10, pues al agregar exceso de álcali para subir el pH a 10, el pH baja a 9.5, en reposo, Ahora, agregando ácido, el pH permanece constante al principio, hasta que se ha agregado mucho, y luego baja invariablemente. La cantidad de ácido necesitada para bajar el pH de 10 a un pH bajo dado, es menor que la cantidad de álcali necesitada para elevar el pH de ese mismo pH dado hasta  $\text{pH} = 10$ . Luego el álcali causa cambios químicos definidos, poniendo grupos ácidos en libertad. Esto origina probablemente una disminución del tamaño de las moléculas, mayor solubilidad y de aquí que teóricamente disminuya el valor curtiente del extracto. Los azúcares se descomponen en solución alcalina, convirtiendo algunos constituyentes en no taninos inútiles. Por consiguiente, como ya había aclarado antes, la alcalinidad; y por lo mismo el pH, tiene grande influencia sobre las propiedades curtientes del Sulfito de Celulosa y en general puede decirse que la alcalinidad es perjudicial.

La acidez que tengan los licores curtientes, naturalmente tiene grande influencia en la acidez final del cuero curtido, y ésta a su vez,

influye muchísimo en la conservación del mismo. En unos ensayos relativos a la conservación de cueros curtidos con intervención parcial de Sulfito de Celulosa, se observó que después de cuatro años de almacenados, la pérdida de resistencia fué por término medio, inferior a 5%. El pH inicial de los extractos acuosos de esos cueros (9 gms. de cuero por 100 c. c. de agua destilada) fué siempre inferior a 3, es decir, en el límite debajo del cual, la acidez es reportada como nociva. Por consiguiente, el pH del extracto acuoso de un cuero será en definitiva un índice absolutamente seguro para saber el comportamiento de un cuero en almacenaje, por lo que se refiere a su resistencia a la tracción, de tal manera que un valor elevado en azulite o la determinación Procter-Searle podrían ser omitidos mientras el pH del extracto acuoso del cuero se encuentre en el límite conveniente.

Se han hecho numerosas pruebas sobre la influencia del pH durante el curtido con Sulfito de Celulosa, y todas ellas indican que la mayor fijación del tanino se verifica a un pH comprendido entre 2 y 3. Usando el Sulfito de Celulosa en mezcla con otros curtientes vegetales, se obtuvieron los mejores resultados, sobre el polvo de piel, a pH=2.5, excepto para la mezcla de Sulfito de Celulosa y roble, donde los mejores resultados se obtuvieron a pH=4.

La determinación del pH en los licores de Sulfito de Celulosa, puede verificarse por cualquiera de los métodos conocidos para ello, es decir, el potenciométrico y el colorimétrico. Ambos métodos presentan, sin embargo, algunas dificultades, que también han podido salvarse.

El método potenciométrico, es, como se sabe, el más exacto, pero para aplicarlo al Sulfito de Celulosa, presenta algunas dificultades, pues usando el electrodo de hidrógeno, el resultado es un poco dudoso, debido a la presencia de compuestos sulfurosos. Las pruebas efectuadas con electrodos de platino platinado fueron irrealizables, porque fué imposible estabilizar el voltaje, después de cierto tiempo. Lo mismo puede decirse del electrodo cubierto con paladio negro, o del electrodo de quinhidrona. Solamente el método recomendado por Goldman, para los licores de sulfito, es recomendable; se procede como sigue: un electrodo ordinario de platino se cubre con paladio negro y se pone en el tubo exterior que se introduce en la solución problema. Sin embargo, el electrodo no debería tocar el líquido antes de la saturación con hidrógeno dentro del tubo (15 minutos). El electrodo se sumerge rápidamente dentro del líquido y se toma la lectura inmediatamente. Se saca el electrodo del líquido algunas veces, volviéndolo a saturar con hidrógeno durante 10 minutos cada vez, y se toman así varias lecturas hasta que la diferencia entre ellas no exceda de 0.01 a 0.02. Debe usarse un electrodo recientemente paladizado cada vez que se use nueva solución.

El método colorimétrico presenta también algunas dificultades,

principalmente, el color oscuro de los licores de Sulfito de Celulosa que dificulta la determinación. Para vencer esta dificultad, usan en Inglaterra un procedimiento que consiste en poner el líquido demasiado coloreado, en un saco con colodión, sumergiéndolo en agua destilada, se deja dializar durante un cuarto de hora, y se determina el contenido de iones H en el agua clara alrededor del saco.

Thompson y Atkin han ideado un método para la determinación colorimétrica del pH en soluciones fuertemente coloreadas. El método consiste en diluir suficientemente estas soluciones, de tal manera de reducir el color a un punto en el cual las medidas del pH puedan determinarse coloriméricamente. Pero como el pH cambia con la dilución, estas medidas no son directamente correctas. Sin embargo determinando el pH a varias diluciones, y poniendo en una gráfica los valores encontrados para el pH como ordenadas, y los logaritmos (de base 10) de las diluciones como abscisas, la gráfica da una línea recta que puede extrapolarse a dilución cero, dando el valor del pH del licor sin diluir, en el punto de intersección de la línea recta resultante, con el eje de los valores del pH.

El colorímetro de Wolf, o colorímetro de hoja, da una precisión bastante aceptable (0.2 a 0.3) y puede usarse ventajosamente en la determinación del pH en los licores de Sulfito de Celulosa, como una determinación rápida preliminar. La determinación del pH con este colorímetro se hace comparando el color que toma un pequeño papel indicador especial, después de impregnarlo por completo en la solución problema durante 1 minuto exactamente, con el color de indicadores tipos, correspondientes a diferentes pHs, apreciándose hasta décimas de pH.

## VI.—ABSORCION POR EL CUERO DE COMPUESTOS DE AZÚFRE DEL SULFITO DE CELULOSA.

Los cueros curtidos con licores que contienen Sulfito de Celulosa generalmente contienen un alto contenido en ácido mineral, como se ha determinado por el método Procter-Searle. Este método, sin embargo, se engaña cuando se aplica a cueros que contienen azufre en otra forma que como sulfatos. Incinerando con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , el compuesto de azufre se oxida parcialmente a sulfato y neutraliza lo que le corresponde de álcali aprovechable, apareciendo en el resultado analítico como ácido sulfúrico. La transformación a sulfato es rara vez completa y varía grandemente con las condiciones, ocasionando que los valores encontrados por el método Procter-Searle, son no sólo altos, sino erróneos.

El método Procter-Searle, para determinar ácido mineral en un

cuero, se basa en que cualquier ácido orgánico es neutralizado por el álcali agregado al principio, pero por el calentamiento, el carbonato de sodio que también se agrega, se regenera, no perdiéndose nada. Los ácidos minerales como el sulfúrico y el clorhídrico, por el contrario, forman sulfatos y cloruros que no son afectados por el calentamiento, y esto origina una pérdida de álcali titulable. Varios compuestos de azufre a menudo presentes en algunos cueros, aún no teniendo ácido, reaccionan con el carbonato de sodio durante el calentamiento, y forman sulfato de sodio, y por lo mismo, el resultado de "ácido mineral" es erróneo. Además, las sales de amonio se incluyen también como ácido mineral. La determinación, según este método se hace pesando en una cápsula de platino, 2.45 gramos del cuero ya preparado, agregando 50 c. c. de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  N/10 y evaporando a sequedad en baño de agua; conviene agregar el carbonato de sodio en dos porciones de 25 c. c. cada una. Después de calentar durante 15 minutos el residuo a  $105^\circ \text{C}$ . en estufa, se calienta la cápsula cuidadosamente al rojo débil ( $500\text{-}550^\circ \text{C}$ .) durante media hora. Esta incineración debe hacerse preferentemente en mufla para obtener mejores resultados. No es necesario eliminar todo el carbón y un calentamiento prolongado causa pérdidas de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Se deja enfriar la cápsula y se humedece el residuo con 25 c. c. de agua destilada, preferentemente caliente, agitando bien, y filtrando después con papel filtro de cenizas conocidas. El residuo debe lavarse rápidamente, y las aguas de lavado agregarse al filtro; guárdese el filtrado. Se seca el papel filtro con su contenido, y se incinera en la cápsula hasta eliminar todo el carbón. Agréguese a las cenizas un exceso conocido de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  N/10 (50 c. c. o más) y caliéntese la mezcla a ebullición. La solución así obtenida debe agregarse al filtrado. Las soluciones restantes se calientan con cuidado durante 15 minutos, se deja enfriar y el exceso de ácido se titula con  $\text{NaOH}$  N/10 o con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  N/10, usando amaranjado de metilo como indicador, o preferentemente, azul de bromofenol. Si la cantidad de álcali añadida al principio y en la titulación, es mayor que la cantidad de ácido agregada, entonces el cuero contiene ácido mineral. El % de ácido sulfúrico en el cuero se obtiene dividiendo la diferencia en c. c. de álcali y ácido N/10, entre 5. lc. c. de reactivo N/10 es equivalente a 0.0049 gramos de ácido sulfúrico, y para 2.45 gramos de cuero, cinco centímetros cúbicos de reactivo N/10 equivalen a 1% de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Con muchos cueros modernos, protegidos contra la posible acción de atmósferas ácidas, por la adición de sales amortiguadoras, puede suceder que se use más ácido que el álcali añadido, y en este caso el resultado debe especificarse como "ácido sulfúrico negativo". Con estos cueros, se necesitan más de 50 c. c. de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  N/10, y sólo se agregan 25 c. c. de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  N/10 al principio. Por otra parte, muchos cueros deteriorados tienen un contenido mayor de 5% de ácido sulfúrico, y en estos casos se agregarán 50 c. c. de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  N/10.

Innes ha demostrado que la presencia de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en un cuero puede

probarse solamente por una prueba triple. En presencia de ácido sulfúrico, se obtendrá un valor alto por el método Procter-Searle. Tratando el cuero con solución diluida de carbonato de sodio, todo el sulfato será extraído y puede determinarse en el extracto de la manera usual, como  $\text{BaSO}_4$ . El pH de un extracto acuoso de un cuero que contiene cantidades apreciables de ácido sulfúrico es generalmente menor de 3.0. Diluyendo 10 veces este extracto, el valor del pH aumenta por lo menos 0.7 si está presente el ácido sulfúrico, que es muy poco amortiguador. Un método ingenioso para determinar el contenido de ácido sulfúrico de un cuero, directamente de las medidas del pH ha sido descrito por Thompson y Atkin.

Este método de Thompson y Atkin se basa, primero, sobre el hecho de que si se trata la gelatina con solución N/10 de KCl, u otra sal, la concentración de los iones H de la solución externa es prácticamente igual a la de la gelatina (fundida). Aplicándolo al cuero quiere decir que si se trata el cuero con solución N/10 de KCl, el valor del pH de la solución es el mismo que el valor que se obtendría si el cuero pudiera fundirse y pudiera medirse el valor de su pH, como puede hacerse en el caso de la gelatina. Pero para tener suficiente solución externa para hacer la determinación del pH se necesita un volumen considerable de solución de KCl, y así se diluye el ácido. Para determinar el pH de la solución externa originalmente presente en el cuero, Atkin y Thompson hacen uso del hecho de que si se hace un número de diluciones de una solución dada, y se determina el pH de cada dilución, el plano formado por los valores del pH observados y los logaritmos de las diluciones, representa una línea recta. Por extrapolación de esta línea recta a dilución "cero" se obtiene el valor del pH de la solución no diluida. Aplicando este principio al cuero, Atkin y Thompson obtienen "tipos de acidez" que ellos creen son el pH de la solución acuosa ácida, en contacto con las fibras del cuero seco al aire. Encontraron una relación definida entre los tipos de acidez y los porcentajes de ácido mineral por el método Procter-Searle, para los cueros de curtido vegetal ordinario, pero para los cueros curtidos con taninos sintéticos, los tipos de acidez indican menos ácido libre que el obtenido por el método Procter-Searle. Este método de Atkin y Thompson, que en principio parece ser el más científico y exacto para la determinación de acidez en el cuero, se practica como sigue:

Pésense 3 muestras de 1, 3 y 9 gramos exactos respectivamente, del cuero y determínese humedad (pérdida en peso). Determínese el valor del pH de los tres extractos del cuero con el potenciómetro (electrodo de Hidrógeno), o cualquier otro método que dé una exactitud por lo menos de 0.1 unidades de pH. Del peso del agua en cada muestra, calcúlese la dilución resultante del tratamiento con 100 c. c. de KCl N/10. Búsquense los logaritmos (de base 10) de estas diluciones, poniéndolos en un plano, como abscisas, y los valores correspondientes del pH como

ordenadas. Los tres puntos localizados prácticamente deberán estar en línea recta. Proyéctese esta línea hasta que corte el eje de los valores del pH. El punto de intersección representa el valor del pH para una dilución igual a 0, siendo éste el valor de la acidez del cuero.

Con el objeto de entender mejor este método, pongo a continuación un ejemplo, de la determinación de la acidez de un cuero de curtido vegetal:

$H_2O = 9.6\%$ . Valor de acidez (obtenido gráficamente). = 2.78

Gramos de muestra	Gms. de $H_2O$ en la muestra	Dilución	$\text{Log}_{10}$ dilución	pH
1	0.096	$\frac{100.096}{0.096} = 1,043$	3.02	3.95
3	0.288	$\frac{100.288}{0.288} = 348$	2.54	3.69
9	0.864	$\frac{100.864}{0.864} = 117$	2.07	3.57

Innes demostró que los cueros curtidos con taninos sintéticos del tipo del Neradol, los cuales dan valores Procter-Searle altos para ácido mineral, no llenan completamente todas las condiciones. Es significativo que el radical que contiene S de estos taninos sintéticos, no es desplazado del cuero por extracción con carbonato de sodio, lo que indica que el complejo que contiene S prácticamente no es hidrolizable.

En el caso del Sulfito de Celulosa, los resultados obtenidos son de interés bastante general, sobre todo en lo referente a absorción de compuestos de azufre. Se hicieron unas pruebas con 7 pieles de ternera curtidas con mezcla de taninos vegetales y Sulfito de Celulosa. El Sulfito de Celulosa empleado en estas pruebas fué el conocido con el nombre de "Super-Spruce Extract" y por el análisis se encontró que tiene 6% de azufre total como  $SO_3$ . El extracto es de reacción ácida; una solución de 1.6% tiene un pH ligeramente superior a 3.0.

La tabla siguiente muestra los resultados analíticos de los cueros curtidos en estas experiencias. Los valores de  $SO_3$  se refieren a gramos de  $SO_3$  por 100 gramos de substancia piel.

Muestra No.	Acido mineral como $SO_3$	Azufre total como $SO_3$	S en cenizas como $SO_3$	S extraído por $Na_2CO_3$ como $SO_3$
	(1)	(2)		
1	1.74	0.63	9.34	0.50
2	2.08	0.96	6.46	0.69
3	0.42	0.72	5.80	0.54
4	0.39	0.27	6.00	0.73
5	1.05	0.88	4.98	0.54
6	0.55	0.55	5.82	0.85
7	2.37	0.38	5.68	0.83

Los resultados de las dos primeras columnas se obtuvieron por el método Procter-Searle para ácido mineral, verificado en la manera usual. Los resultados de la primera columna (1) se obtuvieron en tiempos diferentes y en condiciones un poco diferentes de incineración. De acuerdo con ellos hay muy diferentes cantidades de ácido mineral, y algunos contienen muy grandes cantidades de ácido. Los resultados de la segunda columna (2) se obtuvieron por el mismo método, pero todas las determinaciones se hicieron al mismo tiempo y en condiciones idénticas. La divergencia de resultados de estas dos columnas, muestra ya cómo el modo de operar puede influenciar las cifras, y los resultados más comparables de la segunda columna, indican que estos cueros contienen casi la misma cantidad de ácido, y que ninguno de ellos contiene una cantidad muy grande. Los valores para azufre total como  $\text{SO}_3$  en la tercera columna, se obtuvieron por digestión de los cueros con ácido nítrico fumante, y determinando después gravimétricamente  $\text{SO}_3$  como en el método de Wuensch para el ácido sulfúrico en el cuero. Estos valores indican que el tanino fijado por la piel es muy rico en radicales que contienen azufre.

El método de Wuensch para dosificar S en el cuero es como sigue: Pésense exactamente unos 5 gramos de cuero en pedacitos, y pónganse pedazo por pedazo en 50 c. c. de ácido nítrico fumante. Después de agregar todo el cuero y que cese la violencia de la reacción, caliéntese suavemente para completar la oxidación. Déjese reposar durante la noche. Agréguese 10 c. c. de solución al 10% de  $\text{BaCl}_2$  y suficiente ácido clorhídrico para reaccionar con todo el  $\text{HNO}_3$  presente. Agréguese el HCl en pequeñas proporciones, hirviendo después de cada adición, hasta que cese el desprendimiento de vapores amarillos o cafés de cloro o de óxido nítrico. Evapórese la solución casi a sequedad, dilúyase a 150 c. c. y agréguese 5 c. c. de HCl y fíltrese el precipitado de  $\text{BaSO}_4$ , lavándolo hasta ausencia de cloruros. Séquese el precipitado y el papel filtro e incínérese, pesando después como  $\text{BaSO}_4$ . El % de  $\text{SO}_3$  total se calcula según:

$$\% \text{SO}_3 \text{ total} = \frac{\text{Gms. BaSO}_4 \times 0.343 \times 100}{\text{gms. muestra}}$$

Mídese luego la cantidad de radicales básicos presentes, capaces de formar sulfatos no volátiles con ácido sulfúrico. Al filtrado de  $\text{BaSO}_4$  agréguese 10 c. c. de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 10%; déjese asentar el precipitado y pruébese que la eliminación del Ba fué completa; déjese en reposo durante la noche. Fíltrese en papel de cenizas conocidas, lávese hasta ausencia de cloruros y evapórese la solución casi a sequedad. Pásese la solución a un crisol o cápsula, agréguese 2 gramos de carbonato de amonio sólido, evapórese a sequedad y caliéntese hasta eliminación de todas las sales de amonio. Disuélvase el residuo en agua y fíltrese si es necesario. Acidúlese con HCl y precipítense los sulfatos con  $\text{BaCl}_2$  como antes. Calcúlese el % de  $\text{SO}_3$  combinado según:

$$\text{SO}_3 \text{ Combinado} = \frac{\text{gms. BaSO}_4 \times 0.343 \times 100}{\text{gms. de muestra}}$$

Para calcular el % de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , se toma la diferencia entre  $\text{SO}_3$  total y  $\text{SO}_3$  combinado y se multiplica por el factor 1.225.

En estos cálculos se hace la suposición de que el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  no puede estar presente si los radicales básicos exceden a los radicales sulfatos, en concentraciones equivalentes.

Los resultados de azufre en las cenizas dados en la cuarta columna son interesantes sólo porque los valores bajos obtenidos indican que la mayor parte del S total está presente en combinación con la materia orgánica, resultando que la cantidad de sulfatos inorgánicos presentes en el cuero no puede exceder al sulfato encontrado en las cenizas, al menos que el cuero contenga fierro o aluminio, no siendo el caso en estos cueros.

Los resultados de la quinta columna se obtuvieron digiriendo 3 gramos de muestra de los cueros con 250 c. c. exactos de una solución al 1% de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  durante la noche, filtrando, y determinando azufre por precipitación como sulfato de bario en una alícuota del filtrado, después de haberlo oxidado con  $\text{Na}_2\text{O}_2$ . Estos resultados muestran que solamente cerca de 10% del contenido de S total de los cueros, es hidrolizado en contacto con solución de carbonato de sodio. El contenido de ácido sulfúrico de los cueros, no puede exceder de los valores dados en esta columna, y debe ser menor que estos valores para cualquier cantidad de sulfato neutro presente. Si los valores obtenidos por S como  $\text{SO}_3$  en las cenizas se consideran como equivalente aproximadamente al sulfato neutro en el cuero, lo cual es correcto, entonces los cueros no contienen prácticamente ácido sulfúrico o materia que al hidrolizarse forme ácido sulfúrico.

Valiéndose de estas deducciones, y con el objeto de estudiar la fijación de compuestos de azufre, por la materia colágena, de los licores que contienen Sulfito de Celulosa, se prepararon algunos cueros experimentales, curtiendo polvo de piel con Sulfito de Celulosa bajo varias condiciones. Se hicieron 3 series de experimentos. En las primeras dos series se emplearon licores que contenían 20 gramos de quebracho sólido y 40 gramos de Sulfito de Celulosa líquido en 2 litros de agua. Los extractos se disolvieron con agua a  $90^\circ \text{C}$ . El licor así preparado tenía un pH de 3.2. De este licor se tomaron porciones de 500 c. c. y se ajustaron a pH 3.5, 4.5, y 5.5, titulando con  $\text{NaOH}$  y empleando el electrodo de Hidrógeno. Del polvo de piel seco al aire y puro, se tomaron porciones de 20 gramos que se curtieron con partes de licor (350 c. c. de licor para cada 20 gramos de polvo). En las primeras series el polvo de piel se agitó con el licor durante 24 horas; en las segundas series, durante 96 horas. El licor usado para la tercera serie contenía en 2 litros, 80 gramos de Sulfito de Celulosa solamente. Se tomaron alícuotas de

este licor que se ajustaron a los mismos pHs ( 3.5, 4.5 y 5.5), y porciones de 20 gramos de polvo que se curtieron con porciones de 350 c. c. de cada uno de estos licores durante 24 horas.

Después del curtido, cada muestra del polvo de piel se lavó 5 veces con agua, exprimiéndolo con la mano por medio de un trapo de lino limpio, con el objeto de eliminar el exceso de licor curtiente. Cada polvo se secó al aire y se sujetó al análisis, haciendo las siguientes determinaciones: agua, grasa (extracción con cloroformo), substancia piel, S total como  $SO_3$  y materia soluble en el agua. El azufre total se determinó por oxidación con ácido nítrico fumante, seguido de precipitación como sulfato de bario. La materia soluble en agua se determinó por extracción de una muestra pesada con corriente de agua destilada en un extractor de Wilson-Kern, durante 24 horas; el residuo insoluble se recogió cuantitativamente, secándolo primero a  $50^\circ C.$  y después a  $105^\circ C.$ , y pesándolo. El porcentaje de materia soluble en agua se tomó por diferencia entre 100 y la suma de los porcentajes de agua y grasa (del polvo curtido) y de materia insoluble. Las cenizas insolubles y el S insoluble se determinaron en partes del residuo insoluble en agua y se calcularon como porcentajes del polvo curtido original. El tanino fijado se calculó por diferencia entre 100 y la suma de los porcentajes de agua, grasa, substancia piel, materia soluble en agua y cenizas insolubles. Los resultados del análisis están en la siguiente tabla:

Tratamiento	Tanino fijado A	Materia soluble en agua A	S Total como $SO_3$ A	S insoluble como $SO_3$ A	$SO_3$ en la materia total absorbida por la piel %
<b>QUEBRACHO Y SULFITO DE CELULOSA:</b>					
Curtido en 24 hs. a pH					
3.5	28.24	12.09	2.99	2.30	7
4.5	22.13	12.05	1.62	1.37	5
5.5	21.90	10.20	1.75	0.89	5
Curtido en 96 hs. a pH					
3.5	30.00	10.12	2.43	1.96	6
4.5	26.16	10.45	2.00	1.81	5
5.5	26.04	8.90	2.00	1.74	6
<b>SULFITO DE CELULOSA:</b>					
Curtido en 24 hs. a pH					
3.5	20.38	8.22	3.35	3.42	12
4.5	19.00	6.87	3.09	2.76	12
5.5	19.14	10.72	2.30	2.17	8

(A = gramos por 100 gms. de substancia piel.)

Tres hechos merecen atención especial según los resultados de la tabla.

Primero, el compuesto de azufre absorbido por la piel, del Sulfito de Celulosa, es muy resistente a la hidrólisis, especialmente en el caso de cueros curtidos con Sulfito de Celulosa solo.

Segundo, en cualquiera de las mezclas del material curtiente, la relación de la materia total absorbida (taninos + solubles en agua) a los compuestos de azufre absorbidos, es prácticamente constante, siendo independiente del período del curtido y del valor del pH.

Tercero, la relación de la materia total absorbida a los compuestos de azufre absorbidos, es prácticamente la misma que la relación del tanino total en el licor al azufre total en el mismo.

Todo esto se demuestra comparando los resultados obtenidos con Sulfito de Celulosa solo, con la mezcla de éste y quebracho. Los licores de Sulfito de Celulosa quebracho, contienen cerca de la mitad de Sulfito de Celulosa, y por lo mismo, la mitad del sulfato, por unidad de tanino que los licores de Sulfito de Celulosa solo, y los cueros curtidos con los licores de Sulfito de Celulosa quebracho, absorbieron la mitad aproximadamente, que el absorbido por los cueros curtidos con Sulfito de Celulosa solo.

De estos hechos, concluimos que el compuesto que contiene S del Sulfito de Celulosa, puede considerarse como parte íntegra de la molécula del tanino, o más correctamente hablando, como parte íntegra de la "materia absorbida por la piel". El radical que contiene azufre, no se elimina por grandes lavados con agua, y aparece no más hidrolizable que el tanino propiamente dicho, considerándolo en total.

Otra conclusión no menos importante que la anterior, es que la determinación de "ácido mineral" en los cueros curtidos con Sulfito de Celulosa, no tiene significado, puesto que los resultados son sólo una medida de la cantidad de S que es oxidado a sulfato, durante la incineración con carbonato de sodio, lo cual depende de las condiciones de incineración. Por lo mismo, el método basado en la determinación del pH en los extractos acuosos del cuero, como el propuesto por Thompson y Atkin, será el único capaz de dar resultados que tengan alguna significación respecto a ácido mineral, en el caso de cueros curtidos con Sulfito de Celulosa.

## VII.—ANÁLISIS DEL EXTRACTO DE SULFITO DE CELULOSA

He creído conveniente dividir esta parte en dos: la primera, que trata del análisis propiamente dicho de estos extractos, es decir, las determinaciones analíticas a que debe sujetarse este producto, considerado

como materia curtiente; la segunda parte trata de algunas reacciones de identificación del Sulfito de Celulosa en presencia de otros curtientes vegetales.

### A.—ANALISIS

El análisis de estos extractos debe sujetarse a las determinaciones más importantes de los curtientes vegetales conocidos, que poseen verdaderos taninos, como ya ha quedado dicho. Las determinaciones más importantes son: análisis de taninos, que comprende a su vez las determinaciones de humedad, sólidos totales, sólidos solubles, insolubles, no taninos y taninos; determinación de cenizas y el análisis de las mismas, respecto a Fe, Ca, Al y Mg; determinación del pH. En el caso del Sulfito de Celulosa, y de algunos extractos sulfitados, son también interesantes las determinaciones de S,  $\text{SO}_2$ , y menos interesante la determinación de NaCl.

Hay varios métodos para el análisis de taninos de los extractos curtientes vegetales, y de todos ellos el más usado es el Método Internacional. El Método Oficial de American Leather Chemists Association (A. L. C. A.), es muy parecido al anterior y es el que describo a continuación, por haber basado en él mis análisis, debido a que los estudios que se han hecho del Sulfito de Celulosa han seguido las especificaciones de este método. El Método Oficial, que nació en enero de 1928, tiene las determinaciones siguientes:

**Preparación de la muestra.—Extractos sólidos:** Los extractos sólidos deben molerse en morteros de porcelana o de ágata antes de pesarlos para el análisis. En caso de muestras húmedas que no pueden molerse, se seca la muestra en estufa a  $70^\circ\text{C}$ . durante algunas horas, (de preferencia en la noche). Después de este secado parcial, la muestra se pesa y se calcula la pérdida de agua. Se pulveriza después el extracto, y una porción pesada se seca en estufa a  $98.5\text{--}100^\circ\text{C}$ . hasta peso constante. Esta nueva pérdida de agua se agrega a la primera para calcular el porcentaje de agua en la muestra original.

**Extractos líquidos:** Deben mezclarse rápidamente hasta lograr una muestra completamente homogénea, teniendo mucho cuidado de incluir algún sedimento que se haya asentado. Los extractos viscosos deben calentarse a  $45^\circ\text{C}$ . en baño de maría, mezclarse bien, enfriarlos a  $18^\circ\text{C}$ . y pesarlos luego. Este calentamiento debe reportarse en el análisis.

**Preparación de la solución:** La cantidad de muestra que debe tomarse para el análisis debe ser tal, que dé una solución de 4 gramos por litro, de materia absorbible por polvo de piel, no menos de 3.75 gramos ni más de 4.25 gramos. Cuando se desconoce el porcentaje de taninos de la muestra, deben hacerse análisis preliminares hasta lograr usar la cantidad propia de muestra.

Antes de seguir explicando el método Oficial de A. L. C. A debo aclarar que la cantidad de muestra tiene grande influencia sobre el contenido en taninos. W Vogel aconseja para el análisis cuantitativo de estos extractos, tomar 15-17 gramos de muestra para los extractos líquidos y 5 gms. para los secos. Wilson y Merrill recomiendan tomar como muestra para el análisis, 16 a 18 gramos de extracto líquido. Sin embargo, estos datos no corresponden con la especificación que a este respecto hace el Método Oficial de A. L. C. A., pues en los análisis que hice de algunas muestras de Sulfito de Celulosa, y que reportaré más adelante, tuve que tomar 15-16 gramos de muestra de extracto sólido, para obtener una concentración en taninos, de 4 gramos por litro, de acuerdo con el citado Método Oficial, habiendo obtenido un porcentaje de taninos que varía entre 25 y 30% según el extracto, resultado que va de acuerdo con la cantidad de taninos que tiene el Sulfito de Celulosa, lo cual quiere decir, que la cantidad de muestra que tomé en estos análisis, estuvo correcta.

La concentración de la solución analítica tiene grande influencia en el contenido en taninos, pues se ha notado que cuando se aumenta la concentración de la solución, hay una disminución aparentemente grande en el contenido en taninos. E. Anacker describe en un trabajo las interesantes deducciones que pueden hacerse del análisis técnico del Sulfito de Celulosa, haciendo el análisis a doble concentración, sea a 10 gramos o a 20 gramos por litro. Es así que ciertos Extractos de Celulosa dan, a 20 gramos por litro 60% más o menos del total de tanino encontrado a razón de 10 gramos por litro, mientras que otros, en las dos concentraciones han dado resultados casi idénticos. Entre estos extremos hay una gama intermedia, que permite colocar los diversos Extractos de Celulosa en una serie, basada, sin duda, en el valor curtiende de los mismos. Según Anacker, los extractos que presentan a dos concentraciones diferentes sensiblemente el mismo porcentaje de materia absorbida por polvo de piel, son aquellos que poseen su substancia curtiende en mejor estado de conservación y que han sido tratados, por consecuencia, con más consideraciones. Las lejías brutas, es decir, las lejías que no han sido purificadas, han dado resultados analíticos más favorables, que otros extractos purificados, sin cal y fierro, y que han dado, a la concentración de 20 gramos por litro, 80% como máximo del porcentaje de tanino encontrado a la concentración de 10 gramos por litro.

**Humedad y sólidos totales.**—Para cualquier extracto o material curtiende, la suma de humedad y sólidos totales, debe ser igual a 100; por consiguiente, cualquier determinación es suficiente. En el caso de materiales que no den una solución turbia uniforme, debe hacerse directamente una determinación de humedad.

**Humedad.**—Pésense exactamente cerca de un gramo de muestra,

en un recipiente con tapón esmerilado, (pesafiltro) y séquese en estufa a 98.5-100° C., durante 3 o 4 horas. Enfríese en desecador durante 20 minutos, y pésele rápidamente. Repítase esto hasta peso constante. Si alguna pesada registra algún aumento en peso sobre la precedente, debe tomarse el menor peso encontrado.

**Sólidos totales.**—Se determinan por evaporación hasta sequedad aparente, en baño de agua, de 50 c. c. de la solución bien agitada y uniformemente turbia, en vasijas evaporadoras de poca profundidad, y de fondo plano, y de un diámetro no menor de 7 cm. ni mayor de 8 cm. Las vasijas de vidrio, no deben estar en contacto directo con el vapor, y las de porcelana deben ser vidriadas por dentro y por fuera. Estas cápsulas evaporadoras deben usarse también para las determinaciones siguientes.

El residuo de la evaporación se seca a 98.5-100° C. durante 3 o 4 horas, se deja enfriar en desecador y se pesa rápidamente, repitiendo esto hasta peso constante.

**Sólidos solubles.**—Tómense unos 75 c. c. de la solución analítica, en un vaso de precipitados, y agréguese 1 gramo de kaolín, agitando rápidamente varias veces.

El kaolín empleado debe ser puro, de tal modo que 1 gramo en 100 c. c. de agua, bien agitado, dé una suspensión de pH 4.0-6.0, es decir, no debe dar color rojo con anaranjado de metilo, ni color púrpura con Púrpura de Bromocresol. Cuando 1 gramo de kaolín se agita con 100 c. c. de ácido acético N/10, y la mezcla se filtra, el filtrado debe dar menos de 1 mgm. de residuo después de evaporar y secar.

Filtrese la mezcla de la solución problema con el kaolín, en papel filtro de 15 cm. de diámetro, usándolo simple y plegado; (pueden usarse cualquiera de las siguientes marcas: Munktell No. 1F, S. & S. No. 590, o Durieux Super). Recójase el filtrado en la misma vasija, y cuando se hayan juntado aproximadamente 25 c. c. pónganse de nuevo en el filtro, repitiendo esto hasta obtener una solución ópticamente clara, teniendo cuidado de poner todo el kaolín en el filtro. Pipetéense 50 c. c. de esta solución en una cápsula tarada (como las anteriores), sequense, enfríese y pésele el residuo como antes.

**Preparación del polvo de piel cromado.**—Tómese un múltiplo de polvo de piel de la cantidad equivalente a 6.25 gramos de polvo absolutamente seco (6.5-6.7 gramos de polvo de piel seco al aire), según el número de determinaciones que van a hacerse, más 6 gramos para la determinación de humedad. El polvo de piel se disuere con 10 veces su peso de agua destilada, durante una hora, agitando con frecuencia. Por cada gramo de polvo de piel seco al aire tomado, agréguese 1 c. c. de solución de alumbre de cromo ( $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ), preparado a la temperatura del laboratorio, disolviéndolo en agua, en la proporción de 30 gramos en 1 litro de agua; esta solución no debe tener más de 30

días de preparada, cuando se use. Agítese bien la mezcla durante algunas horas y déjese en reposo durante la noche. A la mañana siguiente, pásese el polvo cromado a un lienzo de lino o algodón, previamente hervido varias veces con agua destilada y exprímase. Póngase el lienzo con el polvo cromado en una vasija, y agréguese una cantidad de agua igual a 15 veces el peso del polvo de piel seco al aire tomado. Mézclese rápidamente y digiérase durante 15 minutos y después exprímase hasta dejarle aproximadamente 75% de humedad. Repítase esto 3 veces más, usando nueva agua destilada. Al final de la última digestión, exprímase el polvo de tal modo que contenga, lo más aproximadamente posible, 73% de humedad, no menos de 72 ni más de 74%. Es conveniente exprimir el polvo hasta dejarle menos agua que la especificada, luego pasarlo lo más cuantitativamente posible a una vasija tarada, determinarle humedad, y agregarle con cuidado el agua necesaria, determinada por peso, hasta lograr la humedad especificada.

Pésense 20 gramos del polvo cromado húmedo, y determínese humedad. Pésense también las cantidades necesarias de polvo para la detanización, de acuerdo con la humedad que contenga y póngase cada carga en frascos agitadores tapándolos en seguida.

**Determinación de no taninos.**—A la cantidad de polvo de piel cromado y húmedo que equivalga, lo más exactamente posible, a 6.25 gramos de polvo absolutamente seco, (no menos de 6.1 ni más de 6.4 gramos), agréguese 100 c. c. de la solución problema y agítese inmediatamente durante 10 minutos, en un agitador mecánico de rotación de 50 a 55 r. p. m. Póngase el polvo y la solución en un lienzo de lino o algodón limpio, en un embudo, y exprímase con la mano. Agréguese a la solución un gramo de kaolín y fíltrese como antes. Pipetéense 50 c. c. del filtrado y evapórese, séquese y pésese como siempre. Corríjase el peso del residuo, por la dilución ocasionada por el agua del polvo de piel húmedo, y calcúlese el porcentaje de no taninos.

**Taninos.**—Se obtiene por diferencia de los porcentajes de sólidos solubles y no taninos.

**Materia insoluble.**—Es la diferencia entre los porcentajes de sólidos totales y sólidos solubles, o entre 100 y la suma de los porcentajes de humedad y sólidos solubles.

**Método Internacional.**—Este método tiene las mismas especificaciones que el anterior, del cual se diferencia solamente en que éste toma el residuo de evaporación de 100 c. c. (en vez de 50 c. c.) para sólidos totales y sólidos solubles, y la detanización se hace con 12.5 gramos (no menos de 12.2 gramos ni más de 12.8 gramos), de polvo de piel, para 200 c. c. de solución analítica; de la solución detanizada y filtrada se toman 100 c. c. que se evaporan a sequedad, y del residuo seco se calcula el porcentaje para no-taninos.

Las determinaciones siguientes, no están especificadas por el Mé-

todo Oficial de A. L. C. A. Me sujeté a ellas para el análisis de estos extractos.

**Cenizas totales.**—La determinación de cenizas es importante, porque un contenido alto significa que el cuero será lastrado o aumentado en peso con materia mineral. Se determinan pesando 3 gramos de muestra, incinerándola hasta eliminar todo el carbón y lograr peso constante.

**Análisis de las cenizas: Fe, Al, Ca y Mg.**—Trátense las cenizas con 10 c. c. de  $H_2SO_4$  N/10 y si queda algún residuo insoluble, después de calentar durante 5 minutos, fíltrese la solución, incínese el papel filtro, fúndase el residuo con  $Na_2CO_3$ , disúelvase la fusión con HCl diluído, y agréguese esta solución a la otra.

Fe y Al como  $R_2O_3$ .—Dilúyase el filtrado anterior hasta 100 o 150 c. c., agréguese unas gotas de anaranjado de metilo y amoníaco hasta reacción alcalina. Hiérvase la solución hasta eliminar el exceso de amoníaco. Fíltrese y lávese con agua caliente hasta la eliminación de cloruros, séquese el precipitado e incínese hasta peso constante. Calcúlese el porcentaje de  $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ . Si se quiere la separación de fierro y aluminio, se precipita el primero con  $Na_2O_2$  y el segundo con amoníaco, después de redissolver con HCl el precipitado de la mezcla de ambos.

Calcio como CaO.—Dilúyase o concéntrase el filtrado de la determinación anterior hasta 400 c. c. Caliéntese a ebullición. Agréguese 10 c. c. de HCl conc. 15 c. c. de solución saturada de ácido oxálico, o 10 c. c. de solución de oxalato de amonio al 10%. Déjese reposar durante 5 minutos. Agréguese amoníaco hasta reacción ligeramente alcalina y déjese asentar el precipitado de oxalato de calcio. Fíltrese y lávese con amoníaco diluído (1:10). Incínese el precipitado y pésese como CaO.

Magnesio.—Evapórese el filtrado del calcio hasta 300 c. c. Acidúlese con HCl y agréguese una solución (100 c. c.) al 10%, de fosfato de sodio y amonio (sal microcósmica,  $Na.NH_4H.PO_4$ ). Agitando, agréguese amoníaco diluído (1:10) hasta reacción alcalina, y déjese en reposo durante 15 minutos y hágase fuertemente alcalina con amoníaco. Déjese asentar el precipitado, fíltrese, incínese y pésese como  $Mg_2P_2O_7$ . Calcúlese el porcentaje de MgO:

$$\% \text{ Mgo} = \frac{\text{grs. de } Mg_2 P_2 O_7 \times 36.21}{\text{gramos de muestra}}$$

**Determinación del pH.**—El pH de los extractos de Sulfito de Celulosa se determina en la solución analítica, destinada al análisis de taninos, con la propia concentración ya explicada. Quedaron explicados ya los diferentes métodos para su determinación y su importancia en el control analítico de estos extractos.

**Determinación de S.**—Esta determinación puede verificarse por el método de Pollock, que es general para los licores de Sulfito y compuestos orgánicos.

La cantidad de muestra que se toma debe ser suficiente para dar un precipitado de  $\text{BaSO}_4$  aproximadamente de 0.15 gramos. Se pone la muestra en una cápsula de porcelana y se agregan 0.5 c. c. de  $\text{NaOH}$  en solución concentrada y 5 c. c. de una solución saturada de  $\text{KMnO}_4$  (aproximadamente 1 gramo de  $\text{KMnO}_4$ ), agitando rápidamente hasta que estén bien mezclados; se quita el agitador, después de lavarlo dentro de la cápsula. Se evapora a sequedad en baño de agua, y se incinera después, durante media hora, en mufla a unos  $500^\circ \text{C}$ . Es esencial una completa incineración, pues de otro modo se obtendrían resultados bajos. Se deja enfriar y se humedece con un poco de solución diluida de  $\text{KMnO}_4$  para oxidar algunos sulfuros que pudieran haberse formado, y se agrega cuidadosamente  $\text{HCl}$ , teniendo cuidado de evitar pérdidas por efervescencia. Después que cese el desprendimiento de  $\text{CO}_2$ , se agrega más  $\text{HCl}$  (en total más o menos 5 c. c. de  $\text{HCl}$ -12N. o su equivalente en  $\text{HCl}$  diluido) y se calienta la cápsula en baño de vapor hasta que todo el  $\text{MnO}_2$  se convierta en  $\text{MnCl}_2$  soluble. Se agrega entonces agua caliente y se filtra rápidamente. Se lava bien la cápsula y el filtro con unos 200 a 300 c. c. de agua caliente. El análisis se procede de la manera usual: dilución a 400 c. c., ajustando la acidez, precipitación con  $\text{BaCl}_2$ , filtración, incineración y pesada.

El permanganato alcalino ataca las cápsulas de porcelana; la cantidad de sílice extraída aumenta con el mucho uso de la cápsula. En promedio, las cápsulas de porcelana deben usarse sólo 6 - 8 veces, pues después se obtienen resultados irregulares.

**Determinación de  $\text{SO}_2$ .**—Puede determinarse por el método de S. Fokina, aplicable a todos los extractos curtientes de Sulfito. De acuerdo con este método, los taninos se precipitan por doble descomposición con cloruro de diazo-p-nitrobenzeno, y en el precipitado se determina el contenido de sulfitos, como  $\text{SO}_2$ . Para esto se diazota de la manera usual, la p-nitroanilina.

50 c. c. de la solución problema (concentración analítica usual) se tratan a la temperatura ordinaria con un exceso de la mezcla diazotada, agregando 15-20 c. c. de solución de acetato de sodio, al 20-30%. El precipitado obtenido se filtra después de haberlo dejado reposar por lo menos una hora, se lava y se seca a  $105^\circ \text{C}$ . La cantidad de  $\text{SO}_2$  en el precipitado se determina por cualquiera de los métodos conocidos.

**Determinación de  $\text{NaCl}$ :** (Por P. Kharlamov).

10 c. c. de solución de Sulfito de Celulosa de  $5^\circ \text{Bé}$  se ponen en una cápsula de porcelana y se evaporan en baño de agua, hasta sequedad, y el residuo se agita bien y se pasa a un vaso con agua caliente acidulada con  $\text{HNO}_3$  N. Se calienta hasta eliminación de  $\text{H}_2\text{S}$  (por el olor) y se pasa todo a un matraz aforado de 250 c. c. donde se deja enfriar. Se agrega una cantidad exacta de  $\text{AgNO}_3$  N/10, agitando bien para obtener grandes copos de  $\text{AgCl}$ , y se afora. Se filtra en papel filtro, despre-

ciendo los primeros 50 c. c., y se titula con solución de KCNS N/10 en presencia de alumbre de Fe y amonio hasta la presencia de un color rosado. La cantidad combinada de  $\text{AgNO}_3$  N/10 se recalcula como NaCl. Este método requiere unas 2½ horas y una exactitud entre + 1%.

El Ca puede determinarse también por métodos titimétricos y en este caso, no hay que determinarlo en las cenizas.

Uno de estos métodos consiste en precipitar el calcio (de la solución analítica), con oxalato de amonio. El precipitado se deja asentar y se filtra, se lava con agua, y se redisuelve en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  diluido y caliente. Esta solución se titula con  $\text{KMnO}_4$  0.05 N. En caso que no se obtenga una solución clara conviene repetir la precipitación.

Otro método consiste en calentar 5 c. c. del licor, (concentración analítica) con 25 c. c. de ácido oxálico N/10 hasta eliminar el  $\text{SO}_2$ . Sin filtrar, titúlese el exceso de ácido oxálico con  $\text{NaOH}$  N/10 y fenoltaleína como indicador; calcúlese por diferencia el ácido gastado; esta cantidad, multiplicada por 0.056 da la cantidad de  $\text{CaO}$ .

Las tablas que se encuentran a continuación expresan el resultado del análisis de varios extractos de Sulfito de Celulosa, de fabricación extranjera, que sirvieron para algunos de los experimentos de curtido ya citados, y que pueden tomarse como tipos de un buen extracto de Sulfito de Celulosa.

	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4
Grados Baumé.....	29.80	30.00	28.80	29.30
Peso específico.....	1.261	1.263	1.250	1.255
Sólidos totales.....	53.13	53.00	49.80	49.96
Sólidos solubles.....	53.13	53.00	49.80	47.58
Taninos.....	28.33	28.79	25.98	28.90
No taninos.....	24.80	24.21	23.82	18.68
Insolubles.....	0.00	0.00	0.00	2.38
Agua.....	46.87	47.00	50.02	50.04
Cenizas.....	4.13	3.53	4.20	3.10
Ca como $\text{CaO}$ .....	0.34	0.22	0.21	0.20
Mg como $\text{MgO}$ .....	1.89	1.47	1.08	0.10
Fe y Al como $\text{R}_2\text{O}_3$ .....	0.27	0.01	1.40	2.20
Fe como $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .....	0.01	0.005	0.020	0.000
pH (potencia analítica).....	3.50	2.86	3.40	3.48
Acido acético.....	2.28	3.61	3.00	6.70

La siguiente tabla expresa el análisis de algunos curtientes vegetales comparados con el Sulfito de Celulosa número 4 de la tabla anterior.

	Taninos	No taninos
Sulfito de Celulosa No. 4.....	28.90	18.68
Extracto de madera de castaño.....	27.33	13.74
Extracto de corteza de roble.....	24.92	18.65
Extracto de corteza de abeto.....	27.45	17.05
Quebracho (sulfitado).....	36.60	10.45

Los análisis expresados en las tablas anteriores se hicieron según el Método Oficial de A. L. C. A.

Observando las tablas anteriores, vemos que el contenido en taninos del Sulfito de Celulosa, puede compararse favorablemente con el de los curtientes vegetales; los porcentajes de no taninos son más altos. Sin embargo, en el proceso del curtido, la cantidad de no taninos aumenta en los licores, debido a que los taninos son absorbidos por la piel, y por esta razón es preferible que la cantidad de no taninos sea más baja posible.

Considerados los otros resultados del análisis se ve que estos extractos están generalmente libres de insolubles; pero tienen un alto contenido de cenizas en comparación con otros extractos, compuestas de bases en combinación con ácidos de los licores de desperdicio. El hecho de que predominen Ca, Mg, o Al, depende de los materiales usados en la preparación del licor al sulfito en el tratamiento de la madera.

Estos extractos son más ácidos que los extractos vegetales, y esta acidez efectiva es debida probablemente a ácidos ligninsulfónicos que quedan en libertad en el proceso de fabricación; también es posible que esta acidez se deba a algo de ácido acético libre. Esta acidez libre, es una propiedad deseable. Como se ve en la primera tabla, los valores del pH oscilan entre 2.86 y 3.50. Los valores del pH de los extractos curtientes vegetales más conocidos, oscilan entre 3.7 y 4.7.

En el desarrollo de esta Tesis y conforme iba siendo necesario, sobretodo en los experimentos de curtido, fuí poniendo el análisis de algunos extractos de Sulfito de Celulosa empleados en esas experiencias, y debido a esto, creo inútil repetirlos aquí, pues como ejemplo, fué suficiente el análisis de las tablas anteriores. Sin embargo, es de interés el análisis de las leñas brutas, obtenidas de la cocción de celulosa de madera, suave y dura.

Los licores de la celulosa suave, contienen las mayores proporciones de lignina y hemi-celulosas. Las dos tablas siguientes muestran el análisis de muestras de dos leñas brutas diferentes. Los colores dados, son comparativos, tomando el más oscuro como 100 y el más claro como 10. Deberá notarse que los licores varían respecto a acidez, SO<sub>2</sub>, Ca, y taninos mientras los productos de cocción de maderas suaves son de color más oscuro.

Leña sulfítica residual de celulosa suave. (Cocción incompleta).

Color	Densidad gds. Bk.	pH.	SO <sub>2</sub> %	CaO %	Taninos %	No tan. %	Res. Sec. %
60	50	1.00	0.06	0.58	5.9	5.1	11.0
60	49	0.76	0.03	0.71	5.6	5.3	10.9
70	54	1.07	0.03	0.61	6.8	5.8	12.6
80	57	0.98	0.04	0.76	5.6	6.0	11.6
90	52	0.97	0.01	0.74	7.5	5.6	13.1
60	55	0.82	0.05	0.77	6.6	5.0	11.6
80	43	0.73	0.04	0.66	5.9	5.8	11.7
100	46	1.00	0.03	0.50	5.0	5.1	10.1

Lejía sulfútica residual de celulosa dura. (Cocción incompleta).

Color	Densidad gds. Bk.	pH	SO <sub>2</sub> %	CaO %	Taninos %	No tan. %	Res. seco %
15	52	1.03	0.16	0.66	5.0	6.6	11.6
25	53	1.14	0.06	0.72	5.8	6.0	11.8
30	54	0.98	0.06	0.73	6.2	5.8	12.0
10	53	1.09	0.05	0.73	5.6	6.2	11.4
20	55	0.99	0.06	0.65	5.8	7.4	13.2
30	50	0.86	0.05	0.70	6.0	5.6	11.6
40	43	0.98	0.07	0.67	4.2	4.5	8.7
10	46	0.9	0.12	0.70	4.5	5.6	10.1

Los licores originales contienen, por término medio, en gramos por litro: Materia soluble, 509.7 - 591.9; No taninos, 337.0 - 358.2; taninos 172.7 233.7; pH = 2.5; grados Bé., 16.0—26.8.

La siguiente tabla muestra los análisis que hice de 3 muestras de extracto de Sulfito de Celulosa en polvo, de fabricación diferente, y de la lejía bruta, (lejía sulfútica residual, sin preparación). El extracto No. 1 es un producto norteamericano, que me sirvió como punto de comparación; el número 2 es un producto nacional, preparado para emplearse directamente en el curtido de pieles, es decir, mezcla de Sulfito de Celulosa puro con algunas sales, ácido oxálico, etc.; el extracto número 3 es también de fabricación nacional y está constituido solamente por Sulfito de Celulosa puro; este extracto es fabricado partiendo de la lejía bruta, cuyo análisis aparece también en la tabla. La lejía bruta proviene de la fábrica de papel de "San Rafael" y tiene una densidad media de 19.6° Bé.

El análisis de las cuatro muestras, lo hice bajo las mismas condiciones, y siguiendo las especificaciones del Método Oficial de A. L. C. A. explicado anteriormente.

	No. 1 %	No. 2 %	No. 3 %	Lejía bruta %
Agua.....	10.99	7.44	8.3	67.73
Sólidos totales.....	89.01	92.56	91.7	32.27
<b>SOBRE BASE SECA:</b>				
Sólidos solubles.....	96.28	90.98	100.0	99.56
Insolubles.....	3.72	9.02	00.0	0.44
No taninos.....	65.05	64.47	66.64	66.16
Taninos.....	31.23	26.51	33.36	33.40
Cenizas.....	25.2	34.62	11.84	13.32
Cenizas sulfatadas.....	26.6	35.62	12.46	17.97
Fe y Al como R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	4.73	4.51	5.25	0.303
CaO.....	3.48	4.83	5.34	7.49
MgO.....	1.74	0.553	0.241	0.176
Azúcares reductores (Fehling) como Glucosa.....	—	—	—	13.07
pH.....	2.3	2.2	2.5	4.75

## B.—IDENTIFICACION DEL SULFITO DE CELULOSA EN PRESENCIA DE OTROS CURTIENTES VEGETALES

Desde que se han aplicado las propiedades curtientes del Sulfito de Celulosa, principalmente mezclado con curtientes vegetales, se han estudiado numerosos métodos para identificarlo en presencia de ellos, algunos de los cuales permiten cuantificarlo, más o menos con aproximación.

### Reacción de Procter-Hirst:

Esta prueba es realmente general para la lignina. 5 c. c. de solución (de concentración analítica) se pipétean en un tubo de ensaye. Se agregan exactamente 0.5 c. c. de anilina recientemente destilada, agitando violentamente el contenido del tubo de ensaye. Después se agregan 2 c. c. de HCl conc. y se vuelve a agitar. En ausencia de Sulfito de Celulosa, el líquido resultante queda claro. El tubo de ensaye debe dejarse en reposo unos 15 minutos. Por cantidades apreciables de Sulfito de Celulosa, el líquido se pone turbio. Es posible por esta prueba reconocer la presencia de 2 - 3% de Sulfito de Celulosa en otros extractos. Debe hacerse notar que los extractos curtientes preparados por medio de extracción a presión, especialmente en presencia de álcalis o sulfitos, son capaces de dar reacción positiva en esta prueba, aún en ausencia completa de Sulfito de Celulosa. Esto se debe a que la extracción alcalina a presión pone en solución productos de lignina de la madera correspondiente al extracto curtiente.

O. Gerngröss y H. Herfeld hicieron un estudio sobre la naturaleza de esta reacción (anilina - HCl), y una modificación.

Los trabajos de la Comisión de Análisis Cualitativo de Taninos han demostrado que la reacción Procter-Hirst es la más sensible para el descubrimiento del Sulfito de Celulosa en los extractos vegetales. Esta reacción no es afectada por la sulfitación, (extractos sulfitados), aunque la sulfitación, en presencia de pequeñas cantidades de madera, da prueba positiva, como ya dije, debido a la formación de ácidos ligninsulfónicos. Una desventaja que presenta, es que los extractos preparados de madera podrida dan prueba positiva.

Moeller sugirió que esto era debido a la presencia de cuerpos ácidos "humous" (ácido húmico) solubles en agua y consideró que estos cuerpos dieron un precipitado con HCl en la ausencia de clorhidrato de anilina; en contraste, los ácidos ligninsulfónicos dieron precipitado con clorhidrato de anilina, pero no con ácido solo. Todos los taninos dieron precipitado con ácido, pero éste era soluble en solución acidulada de anilina, siendo que el precipitado debido al ácido húmico era insoluble. Moeller sugirió que la solución debería ser débilmente acidulada con ácido acético, y filtrada antes de hacer la prueba, para eliminar esos cuerpos ácidos perturbantes.

Se ha demostrado ya que con HCl la solución de quebracho de concentración analítica (6 gramos de polvo seco por litro), comienza a precipitar a pH 3.2 y la precipitación máxima ocurre a pH 2.7. Para el quebracho podrido, las cifras correspondientes son 2.2 y 2.0; para madera de roble pura, 2.2 y 1.8-1.9 y para madera de roble podrida 2.1 y 1.7. Con ácido acético, la precipitación empieza en el mismo punto que con HCl, pero el precipitado se disuelve cuando el pH es aun más bajo. El Sulfito de Celulosa tratado con 2 centímetros cúbicos de HCl conc. (como en la prueba) dió un precipitado (contrariamente a los descubrimientos de Moeller), pero permaneció claro con 2 c. c. de ácido al 25%. Si se trata una solución analítica con clorhidrato de anilina solo y en solución al 2.5%, se obtienen precipitados con quebracho puro y podrido, y lo mismo con madera de roble, pero no con Sulfito de Celulosa. Por otro lado, agregando una solución de 28.4% (que es la concentración en la prueba de Procter-Hirst), se obtienen precipitados con Sulfito de Celulosa, y con quebracho y roble podridos, pero no con los extractos puros. Estos descubrimientos revelan la naturaleza de la reacción y la razón por la que las maderas podridas reaccionan como el Sulfito de Celulosa. Los precipitados con soluciones puras de taninos se disuelven en exceso de clorhidrato de anilina, obteniéndose con ellos, pruebas negativas. Por otro lado, los precipitados dados por las maderas en descomposición, y los producidos con Sulfito de Celulosa usando exceso de reactivo, son insolubles en exceso del mismo. Los precipitados producidos por madera podrida, son debidos al clorhidrato de anilina y no al ácido, pues el pH logrado con las soluciones diluidas o concentradas de clorhidrato de anilina está bien arriba del necesario para producir el precipitado con HCl solo.

Moeller propuso eliminar la influencia de la madera podrida de dos modos: uno, basado en la idea que el exceso de ácido era la causa del precipitado, fué usar clorhidrato de anilina solamente; esto es un contrasentido, pues se ha visto que este reactivo, aún usándolo solo, produce precipitado; la segunda proposición fué precipitar el ácido húmico, añadiendo antes ácido acético. Sin embargo, se ha demostrado que el precipitado producido por este ácido es soluble en exceso. Esto puede lograrse con HCl, tratando 10 c. c. de la solución analítica, filtrados aunque no quede muy clara la solución con 0.2 c. c. de HCl al 25%, y filtrando después de haber agitado intensamente durante 10 minutos; 5 c. c. de la solución absolutamente clara se tratan con 0.5 c. c. de anilina pura, agitando mucho, y luego se agregan 2 c. c. de HCl conc. Se observa que durante 15 minutos exactamente, se forma una nebulosidad.

Con este procedimiento se obtiene prueba negativa en presencia de grandes cantidades de madera podrida. La sensibilidad de la reacción es, sin embargo, menor, y puede reconocerse desde 5% de Sulfito de Celulosa. Esta disminución de la sensibilidad no se considera desventajosa, puesto que es casi imposible que se adultere un extracto con

menos de 5% de Sulfito de Celulosa. Además, la técnica es menos sensible a la sulfitación, en presencia de polvo de madera.

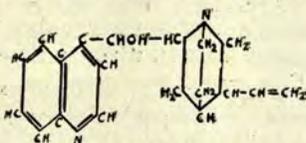
Es conveniente hacer una primera prueba, de acuerdo con el método original. Si el resultado es negativo, indica claramente la ausencia de Sulfito de Celulosa. Si la prueba es positiva, puede ser debido al Sulfito de Celulosa o al ácido húmico. En este caso, conviene probar según el método modificado, y un resultado positivo de esta segunda prueba, indica la presencia de Sulfito de Celulosa, 5% por lo menos, mientras que un resultado negativo demuestra que el material contiene ácido húmico, o a lo menos, 3-4% de Sulfito de Celulosa.

Como mencioné ya, Moeller sugirió que el resultado positivo en la prueba Procter-Hirst en el caso de la madera podrida, era debido a la presencia de ácido húmico. En consecuencia se pensó investigar estos ácidos. Estos ácidos se extrajeron de carbón, de Alemania Central, tratando la materia primeramente con benceno-alcohol, para eliminar la materia bituminosa y luego con 5% de amoníaco en frío, (primera preparación), y a 80-90° C. (segunda preparación). La solución se aciduló, los precipitados se secaron a 80° C., se extrajeron con benceno-alcohol para eliminar ácidos resinosos y se resecaron. En contraste del ácido húmico de los materiales curtientes, los productos fueron insolubles en agua neutra y solamente ligeramente solubles a pH = 10. El precipitado se podía disolver tratándolo con amoníaco e hirviendo hasta ligero olor del mismo (pH=8) o suspendiéndolo en una solución de quebracho de pH=8 y calentando ligeramente. La precipitación de la solución amoniacal con HCl comenzó a pH= 5.8-5.7 y fué completa a pH= 5.4. En la presencia de taninos el pH de precipitación fué más bajo. Una solución de ácido húmico de 0.1% dió un precipitado con 28.4% de clorhidrato de anilina, y también con anilina y exceso de HCl.

Comparando la solución amoniacal de esta materia con el Sulfito de Celulosa, de acuerdo con el método original Procter-Hirst, la precipitación ocurre con el ácido húmico a una concentración ligeramente mayor (0.1% comparado con 0.04%). El precipitado con el ácido húmico no tenía anilina y fué debido al efecto del ácido usado para bajar el pH al punto de precipitación. Sin embargo, cuando se hizo la prueba en presencia de tanino, el precipitado contenía anilina, como en el uso del Sulfito de Celulosa. En presencia de tanino, el pH de precipitación fué más bajo, por lo que el ácido húmico pudo reaccionar con la anilina antes de ser precipitado. El precipitado fué insoluble en exceso.

**Reacción de la Cinconina, de Appelius y Schmidt.**—La cinconina es un alcaloide que se extrae de la corteza de los árboles del género "Cinchona", siendo, junto con la quinina, los dos alcaloides más importantes de estos árboles. La mayor parte de la cinconina que se encuentra en el comercio se extrae de las aguas madres del sulfato neutro de quinina. Sus soluciones son dextróginas, siendo estereoisómera de la Cinconidina,

levógira. Cristaliza en agujas o prismas monoclínicos. Su fórmula es  $N_2C_{10}H_{22}O$ , constituyendo dos núcleos heterocíclicos, unidos por una función alcohol: el quinoléico y el llamado por Koenigs, quinuclidina:



**CINCONINA**

Esta prueba de la cinchonina se verifica de la siguiente manera: 100 c. c. de la solución del tanino, de concentración analítica, se hierven un momento (no es necesaria la filtración) con 5 c. c. de HCl al 25%. Se deja enfriar la solución y se filtra si no está clara. Del filtrado claro se pipetea 50 c. c. y, sin agitar, se agregan 20 c. c. de solución de sulfato de cinchonina al 0.75%. Si se forma un precipitado, es debido a la presencia de un tanino del grupo del "catechol", o al Sulfito de Celulosa. Si la mezcla se calienta a ebullición, sin agitar, el precipitado se disolverá, en ausencia de Sulfito de Celulosa. Si este último está presente, el precipitado será blanco verdoso, y a la ebullición se formará una masa café obscura.

Esta reacción de la cinchonina, según han demostrado los trabajos de análisis cualitativo de taninos, permite apreciar el Sulfito de Celulosa hasta un 3%, y no está influenciada por la presencia de substancias lignosas en descomposición. Sin embargo, esta reacción es positiva, aun en la ausencia de Sulfito de Celulosa, si hay una sulfitación pronunciada de un tanino vegetal, al grado de hacer creer en la presencia de ácidos ligninsulfónicos.

Para evitar este inconveniente se hizo una modificación al procedimiento, que resulta así eficaz, sólo que la sensibilidad de la reacción disminuye a un mínimo de 6 a 7% de Sulfito de Celulosa. Se estudió a fondo esta reacción y se comprobó que los magmas de precipitación formados según ese modo de ejecución, se componen de precipitados complejos que encierran el Sulfito de Celulosa, el tanino vegetal, especialmente bajo una forma de combinación, y la sal de cinchonina. Después de esta comprobación se demostró que la producción de la reacción de la cinchonina podía ser influenciada notablemente por la acidez de la solución y por la temperatura a la que se efectúa la precipitación. Aumentando la acidez de la solución, se puede reducir y aun suprimir completamente el inconveniente ya dicho, pero al mismo tiempo el precipitado complejo se disocia en parte; lo cual puede ocasionar que el límite de sensibilidad de la reacción aparezca dudoso.

El inconveniente de la sulfitación puede también aminorarse y suprimirse por la elevación progresiva de la temperatura de precipita-

ción, y en este caso también se produce como consecuencia de una disociación parcial del complejo, una disminución en la sensibilidad de la reacción, pero en una medida más reducida que por la acidez. A la temperatura de 70° C. se puede salvar el inconveniente de la sulfatación, pero, como ya se ha dicho, con una disminución de la sensibilidad original de la reacción, de 3 a 6-7%.

Estas modificaciones a la reacción original de la cinconina, se deben a O. Gerngross y H. Herfeld y Müller, y el estudio que hicieron a este respecto, de una manera más detallada, es el siguiente:

La Comisión de Análisis Cualitativo de Taninos, como ya dije, ha demostrado que la reacción de la Cinconina, de Appelius y Schmidt, sirve para reconocer un mínimo de 3% de Sulfito de Celulosa, y no es influenciada por la presencia de sustancias de madera, las cuales se confunden frecuentemente con el Sulfito de Celulosa, en los extractos sulfitados. Estos descubrimientos están de acuerdo con investigaciones previas de otros trabajos sobre extractos sulfitados, y Müller afirma que los extractos sulfitados puros no dan la reacción de la cinconina. Müller propuso una modificación a la prueba, por medio de la cual la influencia de los extractos sulfitados disminuye considerablemente, no obstante que se disminuye también la sensibilidad de la reacción, según ya quedó dicho.

Appelius y Schmidt encontraron que la presencia de tanino era necesaria para la precipitación del Sulfito de Celulosa con la cinconina, siendo soluble el precipitado en ausencia de taninos. Esto ha llevado a demostrar lo que ya dije antes, que el precipitado es un complejo de tanino, Sulfito de Celulosa y cinconina, estando presente 25-50% de tanino para el quebracho.

Con el objeto de eliminar el error debido a los extractos sulfitados, se probó el efecto de precipitaciones previas con diferentes cantidades de HCl. Para esto, se hirvieron soluciones de quebracho sulfitado, y una mezcla de éste y Sulfito de Celulosa, con HCl; se enfriaron y se filtraron, y la prueba se hizo sobre el filtrado. La adición de 20% o más de HCl conc. evitó la formación de precipitado con cinconina en el caso del quebracho sulfitado, pero no en la mezcla de quebracho sulfitado y Sulfito de Celulosa.

No obstante, este tratamiento preliminar no pudo ser utilizado, puesto que con quebracho no sulfitado el precipitado de tanino arrastraba mucho Sulfito de Celulosa, de tal modo que al hacer la prueba era necesario por lo menos 10% de Sulfito de Celulosa para que pudiera ser identificado.

El efecto de agregar más HCl que el prescrito por Appelius y Schmidt, se investigó también. Agregando 12 c.c. más de HCl conc. por 100 c.c. de infusión de tanino, el error de sulfito pudiera eliminarse, pero desgraciadamente la sensibilidad se reduce de 3 a 10%. Así pues

no obstante que una acidez alta disuelve el precipitado de cinconina-extracto sulfitado, disuelve también el del Sulfito de Celulosa. Por consiguiente este procedimiento no puede usarse, porque disminuye mucho la sensibilidad de la reacción.

Müller propuso excluir el error agregando la solución de cinconina a la infusión en prueba, a 70° C. en vez de en frío. Se descubrió que en estas condiciones el quebracho sulfitado no daba precipitado. El precipitado dado por el quebracho en frío, no se redisuelve, sin embargo, calentando a 70° C., mientras que el dado por el Sulfito de Celulosa, ya sea en caliente o en frío, es estable al calentar y no se disuelve. A pesar de todo, la sensibilidad se reduce todavía a 6-7%.

La modificación de Müller es la siguiente: La solución de cinconina se prepara calentando 5 gms. con 200 c.c. de HCl N/10, en baño de agua, hasta solución completa. Se diluye a 900 c.c. con agua destilada fría, se deja enfriar bien y se afora a 1 litro. 100 c.c. de la infusión de taninos, de concentración analítica, se hierven durante 1 minuto con 5 c.c. de HCl al 25%, se deja enfriar y se filtra hasta que quede completamente claro. 50 c.c. del filtrado se calientan a 70° C. y se agregan 20 c.c. de la solución de cinconina. La mezcla se mantiene a ebullición durante 2 minutos. Con extractos puros y también con quebracho sulfitado, la solución permanece perfectamente clara. En presencia de Sulfito de Celulosa, de acuerdo con la cantidad, se forma un precipitado café obscuro; una nebulosidad blanca se considera como negativa. Debe ponerse mucho cuidado con el color, pues muchas veces los extractos puros dan depósitos al enfriarse.

#### **Identificación con los Rayos Ultra-Violeta (Luz de Wood):**

En una de las partes anteriores expliqué que el Sulfito de Celulosa, como los taninos sintéticos a base de ácidos sulfónicos, presenta una fluorescencia violeta, cuando se expone a los rayos de una lámpara de vapores de mercurio con cuarzo, provista de una chimenea de madera y vidrio, con óxido de níquel, pudiéndose eliminar toda luz visible, y dejando pasar solamente las radiaciones ultravioleta en la región del espectro correspondiente a 3650 Angstroms.

Esta propiedad del Sulfito de Celulosa, o de los ácidos ligninsulfónicos que contiene, se aplica para su identificación en presencia de algunos curtientes vegetales, principalmente en el quebracho y castaño.

Meunier y Jamet, basándose en esta propiedad, han indicado un medio para descubrir el Sulfito de Celulosa en el extracto de castaño, y en ausencia de taninos sintéticos. El tanino vegetal se precipita con sal de Seignette, en presencia de acetato de plomo, y el filtrado claro obtenido se examina, debiendo ser la fluorescencia blanca-violada en presencia de 5 a 10% de Sulfito de Celulosa. Por este procedimiento, cuya sensibilidad es naturalmente muy variable, según la intensidad

de la fluorescencia inicial del Sulfito de Celulosa empleado, no se obtienen buenos resultados con extractos de Sulfito de Celulosa parcialmente clorados, pues la acción del cloro o de los hipocloritos sobre el Sulfito de Celulosa, da productos que fluorescen en amarillo claro como el quebracho.

Para esta investigación puede usarse la solución del extracto preparada para el análisis cuantitativo, y se procede como sigue: se pone sobre la lámpara de Wood una pequeña cápsula conteniendo 5-10 c.c. de NaOH N. Se agregan 2 o 3 gotas de la solución por analizar, preparada como se indica en el párrafo anterior, y se observa una fluorescencia amarilla característica. Recuérdese que expliqué ya que cuando se sumerge una tira de papel impregnada de Sulfito de Celulosa en una solución alcalina (NaOH N), la fluorescencia violada del Sulfito de Celulosa se torna amarilla, y que esta nueva fluorescencia vira al azul después de sumergir la tira de papel en una solución ácida (HCl N.)

Por este procedimiento se ha identificado la presencia de 5% de extracto de Sulfito de Celulosa, en un extracto de castaño, de quebracho y en una mezcla de castaño y quebracho.

Se han hecho numerosas experiencias sobre la identificación del Sulfito de Celulosa en presencia de taninos vegetales, por los tres métodos ya descritos, y de ellas se pueden sacar conclusiones interesantes.

Doce investigadores han cooperado aplicando las pruebas a 18 muestras de extractos y mezclas con extractos vegetales de composiciones similares. Los extractos sulfitados bajo presión, fueron omitidos.

La prueba del clorhidrato de anilina se hizo de acuerdo con el método original de Procter-Hirst y también con la modificación de Gerngross y Herfeld ya expuesta.

La prueba de la cinchonina se hizo de acuerdo con la técnica original de Appellius y Schmidt, y también según la modificación propuesta por F. Müller.

Las pruebas de fluorescencia se hicieron de acuerdo con el método de Meunier ya expuesto. Se usaron cápsulas de porcelana o de vidrio, y de igual tamaño, y sin propiedades fluorescentes, y en cada una se pusieron 10 c.c. de NaOH N. Luego en una cápsula se pusieron 10 gotas de extracto por analizar, y en la otra, 10 gotas del mismo extracto pero puro. La cápsula con el material puro permanece opaca. En presencia de Sulfito de Celulosa, hay una fluorescencia amarilla que persiste por algún tiempo. Si mientras las cápsulas están bajo la lámpara, se pone una hoja de papel blanco detrás de ellas, inclinada hacia arriba e iluminada detrás por una lámpara eléctrica ordinaria, la infusión del tanino puro aparece de color café, mientras que la que tiene Sulfito de Celulosa aparece verdosa y transparente.

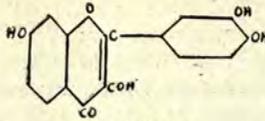
Promediando los resultados de todos los investigadores, sobre to-

dos los extractos, la nueva prueba Procter-Hirst da resultados correctos en 91.7% de los casos, comparado con 78.2% de resultados correctos con el método original. Un extracto de roble, supuesto puro, de acuerdo con la mitad de los investigadores, contenía 1-2% de Sulfito de Celulosa por la técnica antigua, mientras que por la nueva aparecía puro. Por la técnica antigua la madera podrida dió prueba positiva, pero resultado negativo con el nuevo método. Luego es posible, por la nueva técnica, eliminar la perturbación debida al ácido húmico. Al mismo tiempo, sin embargo, la sensibilidad de la prueba disminuye ligeramente, pudiéndose investigar o reconocer desde 5% de Sulfito de Celulosa.

El nuevo método de la cinconina dió 87% de resultados correctos, y el antiguo, 88.9%. El error de la sulfitación, es prácticamente eliminado. Con 2% de Sulfito de Celulosa, la prueba fue siempre negativa, mientras que con 20% el número de resultados positivos es disminuido, y aún entonces las pruebas positivas fueron mayores. Por otro lado, la sensibilidad del nuevo método es menor (6-7% en vez de 3%). Esta sensibilidad es suficiente para propósitos técnicos, y el nuevo método es una mejora por lo que se refiere a la sulfitación.

La prueba de Fluorescencia con iluminación lateral dió 61.7% de resultados correctos, y sin la iluminación lateral, 69.7%. Una desventaja del método es que las soluciones alcalinas de prueba, cambian rápidamente en el aire. Los límites de reconocimiento son 7% con iluminación lateral y 6% sin ella. La influencia perturbadora de la Fisetina es eliminada por este método de observación en solución alcalina. Excepto en casos especiales, la reacción de fluorescencia es inapreciable debido a su incertidumbre y sensibilidad a sustancias de madera podrida.

Hay considerables discusiones sobre el valor de estos tres métodos propuestos para el reconocimiento del Sulfito de Celulosa. Se cree que en general los extractos fuertemente sulfitados, especialmente los sulfitados bajo presión, dan reacción positiva. Se dice que en la manufactura de estos extractos, las condiciones se asemejan un poco a las de la fabricación del Sulfito de Celulosa. Luego, si la sulfitación se hace en presencia de polvo de madera, el producto da prueba positiva. Los flobafenos y las resinas pueden conducir también a resultados positivos. En cuanto a la prueba de fluorescencia, la perturbación es causada por la Fisetina y la Violetina. La primera no es enteramente precipitada por la sal de Seignette y acetato de plomo, y da una fluorescencia amarilla que puede disfrazar la fluorescencia debida al Sulfito de Celulosa. De su fórmula se deduce que tiene gran habilidad para dar Fluoresceína, de aquí sus propiedades fluorescentes. La violetina, que muestra una fluorescencia violeta (corteza de pino), no es precipitada, interfiriendo la prueba. Los taninos sintéticos interfieren también las tres pruebas.



**FISSETINA**

Por las diferentes experiencias que se hicieron, se encontró que la prueba del clorhidrato de anilina, haciéndola con cuidado, podía permitir el reconocimiento de 1% de Sulfito de Celulosa. La anilina debe usarse pura y fresca; de tiempo en tiempo conviene hacer con ella, una prueba en blanco. La infusión de tanino debe filtrarse hasta dejarla completamente clara, antes de la prueba. El curso de la reacción puede seguirse solamente haciendo al mismo tiempo una prueba igual, con un extracto similar de pureza conocida. Muchos químicos distinguen entre la producción de una turbidez y de un precipitado, y sólo admiten la presencia de Sulfito de Celulosa cuando se forma precipitado. Se ha encontrado que la presencia de 4-5% de Sulfito de Celulosa, por lo menos, sólo da una nebulosidad en el transcurso de 15 min., por lo que es indispensable una prueba paralela. Las observaciones deben hacerse después de 15 minutos exactamente. Se obtiene prueba positiva si se tiene presente madera podrida, pero no si hay extracto sulfitado.

La prueba de la cinchonina es superior a la anterior, en que no hay confusión sobre si el resultado es positivo o negativo, pues la reacción es clara. Por esta prueba se puede reconocer menos de 3% de Sulfito de Celulosa. La madera podrida no da resultado positivo. En presencia de extractos muy sulfitados, se forma un precipitado estable al calor, que puede confundirse fácilmente con el que da el Sulfito de Celulosa.

La prueba de la fluorescencia es menos inequívoca que las anteriores y tiene más motivo de error. Aún en las condiciones más favorables, en ausencia de factores perturbadores, no es posible reconocer menos de 10% de Sulfito de Celulosa cuando el tanino es precipitado con la sal de Seignette y acetato de plomo.

Claramente se ve que las tres pruebas tienen sus perturbaciones, y quizá no pase mucho tiempo cuando se haya perfeccionado completamente alguna de ellas o las tres. Mientras esto sucede, lo más conveniente es hacer la investigación por medio de dos de las pruebas, para tener un resultado seguro.

Becker consideró que los licores de Sulfito de Celulosa comercial podrían prepararse de modo que no dieran prueba positiva con la reacción de Procter-Hirst. Moeller consideró que esos licores no tenían propiedades curtientes, puesto que las sustancias que reaccionan con el clorhidrato de anilina son las mismas que las absorbidas por la piel.

Gerngross y Herfeld confirman esto, encontrando que los licores detanzados con polvo de piel dan reacción negativa a las pruebas de Procter-Hirst y de la cinchonina.

Con el objeto de asertar qué es lo que en el tratamiento previo influye sobre las pruebas, se trató extracto de roble puro con 1-8% de seis licores comerciales de Sulfito de Celulosa de diversos tratamientos, y las muestras se sujetaron a las pruebas de Procter-Hirst y su modificación y la de la cinchonina con la modificación de Müller. Se dedujo que el modo de preparación no tiene influencia apreciable en la sensibilidad de las pruebas.

Las tres pruebas citadas ya, son las que han sufrido más discusiones. Las pruebas citadas a continuación, por haber nacido después, han sido menos estudiadas.

#### **Reacción de la Floroglucina:**

La floroglucina es un fenol trivalente, o fenotriol 1-3-5; se encuentra en ciertas resinas y cristaliza con dos moléculas de agua. Posee un sabor azucarado y se disuelve fácilmente en el agua, alcohol y éter. Se emplea mucho como reactivo de la lignina en la fabricación de la celulosa, y en esta aplicación se basa su uso en la identificación del Sulfito de Celulosa.

Ya se ha visto que las leñas residuales de la celulosa al sulfito contienen cantidades notables de vainillina y que pueden servir a la producción industrial de la misma.

Grasser ha modificado la reacción de la floroglucina conocida para los taninos, según la cual, los extractos de madera de castaño y de madera de roble, de Gambier, mimosa, etc., dan, sobre la madera de pino, una coloración violeta, basada en la formación de un producto de reacción de color violeta, entre la floroglucina de los taninos citados y la vainillina de madera de pino; en lugar de la madera de pino, se puede usar una solución alcohólica de vainillina, o un papel filtro impregnado de la misma.

Si se combinan entonces este último descubrimiento, con el procedimiento ya citado de la producción de vainillina partiendo del extracto de Sulfito de Celulosa, y que está basado en el hecho de que las leñas vaporizadas son sometidas a la oxidación alcalina, después de lo cual la vainillina se extrae con éter del producto de oxidación acidulado, se puede empleando una solución de floroglucina, realizar el reconocimiento cualitativo del Sulfito de Celulosa. 10 c.c. del extracto por analizar se diluyen con 3 o 4 veces su volumen de agua. La solución se hace alcalina con una solución de NaOH al 10%, y se hierve la mezcla, agitando, en una cápsula de porcelana durante unos 10 minutos. Después de acidulada la solución con ácido sulfúrico al 20% se hierve un poco, para obtener, por la hidrólisis del tanino, su separación al

estado insoluble. Se enfría la mezcla, se filtra para separar el tanino precipitado, y el filtrado ácido se agita fuertemente con unos 5 c.c. de éter. Se deja reposar un poco, y se agregan poco a poco unas gotas de alcohol, obteniéndose rápidamente la separación de la solución etérea y de la solución acuosa. La primera tiene, según la duración de la hidrólisis y la naturaleza del tanino vegetal, una coloración amarillenta o café-amarillenta. Se extrae con una pipeta la solución etérea y se le agregan 1 a 2 c.c. de solución alcohólica de floroglucina al 1%, y 2 a 3 c.c. de HCl conc. Si el curtiente tiene Sulfito de Celulosa, se produce una coloración roja característica. Esta coloración aparece aún en presencia de 5% de Sulfito de Celulosa.

### Índice de Furfurol:

Determinando el "índice de furfurol" a una mezcla de extractos vegetales y Sulfito de Celulosa, se puede saber, aproximadamente, la proporción del Sulfito de Celulosa en la mezcla, aunque con menos exactitud que en las pruebas ya citadas.

El primer procedimiento para sacar este índice, debido a Laufman, es el siguiente: 50 c.c. de la solución del extracto, de concentración analítica, se mezclan en un erlenmeyer con 20 c.c. de una solución al 20% de furfurol, y 20 c.c. de HCl al 20%. La mezcla se hierve durante media hora en refrigerante de reflujo, se filtra mientras está caliente, y el residuo se seca en estufa hasta peso constante. Al mismo tiempo se determina la materia soluble total en la solución analítica. Calculando el peso del precipitado de furfurol, como porcentaje de la materia soluble total, Laufman obtuvo el llamado "índice de Furfurol".

Para eliminar errores debidos a la filtración y al lavado, V. Nemeč propuso la siguiente modificación: 50 c.c. de la solución analítica, sin filtrar, se ponen en un erlenmeyer de 300 c.c. con 40 c.c. del reactivo de furfurol. Este reactivo se prepara antes de usarse, mezclando volúmenes iguales de una solución acuosa de furfurol al 7% y una solución de HCl al 20%. No debe dejarse reposar mucho tiempo, pues hay oxidación que trae por consecuencia la precipitación del furfurol. Los contenidos del erlenmeyer se hierven en refrigerante de reflujo con flama débil, se enfrían y se filtran. 30 c.c. del filtrado se evaporan a sequedad en baño de maría, en cápsula tarada, y se seca el residuo a 100° C. durante 4 horas. El peso de este residuo se designa por "C". Al mismo tiempo se determinan sólidos totales de 25 c.c. de la solución analítica ("A"), y también el residuo de 25 c.c. de la solución analítica y 20 c.c. del reactivo de furfurol, siendo "B" esta última determinación. El "índice de furfurol" "F", se calcula por la fórmula:

$$F = \frac{100 \times (B - 1.5C)}{A}$$

La tabla siguiente muestra los resultados de 4 determinaciones, por el método modificado, para algunos extractos puros:

Quebracho ordinario	Castaño	Madera de roble	Sulfito de Celulosa
105	8	9	— 16
103	9	8	— 14
98	7	10	— 11
103	6	12	— 14

En la siguiente tabla puede apreciarse el efecto de la adición de Sulfito de Celulosa a algunos extractos vegetales, sobre el "índice de furfurolo".

% Sulfito de Celulosa .....	0	5	10	30	50	70	90	95	100
Quebracho no sulfitado .....	108	107	101	70	56	31	6	-8	-10
Quebracho sulfitado .....	100	94	91	72	53	34	15	0	-11
Corteza de pino .....	46	—	40	33	25	14	5	—	-10

Este índice puede servir para determinar la proporción de mezcla del Sulfito de Celulosa con otros curtientes, pero seguramente será el menos indicado.

**Reacción de A. Tingle.** — 10 c.c. del extracto filtrado se calientan con 0.5 gms. de  $KClO_3$  hasta que el reactivo se disuelva. Se enfría la solución, y cuidadosamente se acidula con  $HCl$  ( $d = 1.20$ ), poniendo unos 10 c. c. de exceso. En presencia de ligninsulfonatos, al calentar, aparecerá un color rojo naranja. Si la cantidad presente es mucha, aparecerá un precipitado rojo-naranja, que en caliente tiene consistencia gomosa. Al mismo tiempo se observa gran desprendimiento de gas. El color rojo se distingue fácilmente del color amarillo producido por el  $HCl$  y el  $KClO_3$ .

#### Prueba de Ginzburg:—

Este método permite cuantear el tanino del Sulfito de Celulosa en presencia de otros curtientes vegetales. El autor explica este método, refiriéndose al tanino del Sulfito de Celulosa y al tanino de roble.

La solución se analiza según el Método Oficial Ruso y los solubles y no taninos así separados, se diluyen por 2 veces su volumen de agua destilada, de tal modo de tener 2 gms. de tanino por litro de solución, y se hace una titulación por el método de Loewenthal.

Se necesitan las siguientes soluciones: 1) Permanganato de potasio 0.02 N. (titulado con ácido oxálico, o aún mejor, con un oxalato). 2) Una solución de índigo, preparada tratando 5 gms. de índigo Q. P. con 40 c. c. de  $H_2SO_4$  Q. P. conc. en baño de agua durante 4 horas, dejando reposar durante la noche, filtrando y diluyendo con agua destilada a 2 lts.

La titulación se efectúa como sigue: 25 c. c. de la solución de índigo

se ponen en una cápsula de porcelana, se agregan 750 c. c. de agua pura, y la solución se titula con  $\text{KMnO}_4$  hasta aparición de un tinte amarillento; los c. c. de  $\text{KMnO}_4$  gastados en la titulación de 25 c. c. de solución de índigo, se llaman "número de índigo". Se hace después una titulación idéntica en presencia de 25 c. c. de solución de índigo con 5 c. c. de la solución por investigar, con las substancias solubles y no taninos. El "número de índigo" se resta del resultado de la titulación, lo cual da los c. c. de  $\text{KMnO}_4$  usados en la oxidación de las substancias solubles y no taninos de la solución que se investiga.

El cálculo se efectúa como sigue: La cantidad de c. c. de  $\text{KMnO}_4$  usados en titular 5 c. c. de la solución problema, se multiplica por el título del permanganato y por 480. El primer número se calcula del segundo, dando los gramos de permanganato correspondientes a la cantidad de tanino en un litro de solución problema. Dividiendo los gramos de  $\text{KMnO}_4$  por su cantidad correspondiente de taninos en 1 litro, se obtiene el factor del permanganato de la solución problema. Es conveniente hacer una investigación preliminar para establecer los factores del permanganato, por el método ya descrito, con muestras de roble y Sulfito de Celulosa, y el análisis hacerlo por el método de Loewenthal.

La cantidad de tanino de Sulfito de Celulosa en una solución que contenga tanino de roble, se calcula por la ecuación siguiente:

$$X = \frac{(K_2 - C) A \cdot 100}{K_2 - K_1}$$

En donde A es la cantidad de tanino en la solución;  $K_1$ , el factor del permanganato (0.211) para el Sulfito de Celulosa;  $K_2$ , el factor para la solución del extracto de roble (0.610).

#### **Dosificación de Alcohol Metílico:**

Este método permite no sólo investigar el Sulfito de Celulosa en mezcla con otros curtientes vegetales, sino aún cuantearlo con cierta aproximación.

El método está basado en las consideraciones siguientes: el Sulfito de Celulosa, contiene, como es sabido, Lignina como principal constituyente; la lignina se encuentra presente como ácido ligninsulfónico o como sales de este ácido. Según Freudenberg, la lignina es una substancia característica (o una mezcla de substancias muy similares), distinguiéndose por su composición y reacciones. Se caracteriza la lignina, por un contenido definido de grupos metoxilos ( $-\text{OCH}_3$ ) (16.017% en la lignina de madera de pino), los cuales son retenidos completamente en el licor de sulfito cuidadosamente preparado. Los grupos metoxilos producen alcohol metílico en la destilación de la madera, y en el caso preciso del ácido ligninsulfónico, pueden separarse como alcohol metílico por calentamiento prolongado con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

El alcohol metílico separado por destilación, puede determinarse colorimétricamente gracias a su reacción muy sensible con una solución de Fushina decolorada por anhídrido sulfuroso, según el método de Denigés, y puede emplearse el tintómetro de Lovibond para medir la intensidad de los colores azul y rojo producidos.

Los puntos importantes de discusión son saber en qué medida el ensayo es afectado por extractos curientes vegetales que no tengan la adición de Sulfito de Celulosa, y si los taninos sintéticos dan alcohol metílico cuando se les somete a la destilación con ácido sulfúrico. Los extractos curtientes vegetales tienen pequeñas cantidades de Pectina, y ésta contiene también alcohol metílico en una forma esterificada, que puede separarse por álcali diluido. El alcohol metílico de la lignina con tiene una cadena etérea, y no es separado por álcali; el alcohol metílico de la pectina, es decir de los extractos vegetales, separado por álcali, es despreciable en comparación del obtenido de la lignina, pues la adición de pequeñas cantidades de Sulfito de Celulosa, aumenta considerablemente la cantidad de alcohol metílico obtenido con los curtientes vegetales. Los taninos sintéticos más conocidos, no desprenden alcohol metílico por el ensayo de destilación, de tal suerte que este método hace una diferenciación neta entre Sulfito de Celulosa y taninos sintéticos. Es este método, por consiguiente, el que presenta menos confusión en presencia de extractos vegetales y taninos sintéticos, y es posible cuantear el Sulfito de Celulosa de la cantidad de alcohol metílico formado bajo el tratamiento con 72% de ácido sulfúrico. Sin embargo, este método no es satisfactorio para algunos extractos vegetales como el castaño y corteza de pino, con pequeñas adiciones de corteza de pino.

El análisis se hace como sigue:

400 mgms. del extracto seco, se lavan en un filtro pequeño con 40 c. c. de alcohol hirviendo y después con 15 c. c. de éter. El residuo se seca después a 100-110° C. durante 30 min.. El residuo seco se reduce a polvo con una espátula, y se corta el papel filtro que no ha sido contaminado, poniendo el residuo y el resto del papel, que sí ha sido contaminado, en un erlenmeyer de 300 c.c. junto con 15 c.c. de  $H_2SO_4$  de 72%. Se tapa el frasco con un corcho que contenga un tubo de vidrio encorvado dos veces, y con un corto refrigerante vertical. Se calienta el licor con flama pequeña, durante 15 min., para que la espuma inicialmente formada no penetre en el tubo, y el licor hierva suavemente sin que destile apreciablemente. El refrigerante y el tubo se humedecen previamente. Se agita de cuando en cuando para bajar partículas que se pegan a las paredes del frasco. Un tubo de ensayo de 25 c. c. se usa como recipiente, ajustándose por medio de un tapón de algodón. Después de frío, se agregan cuidadosamente 25 c. c. de agua, y se destila, arrastrándose así el alcohol metílico. El alcohol destilado se

pasa a un frasco de 100 c. c., se lava el tubo con 1-1.5 c. c. de agua, y el licor total se hace alcalino al tornasol agregando KOH al 10% (1.5 c. c. aproximadamente). El tubo y el refrigerante se lavan, y el frasco de 100 c. c. se conecta al refrigerante limpio, y el licor (ahora unos 27.5 c. c.) se destila hasta unos 16.5 c. c. aproximadamente. (Cuando todo el alcohol ha destilado, también al 60% del licor).

El alcohol metílico obtenido así se cuantea por el método de Deniges: 3 c. c. del destilado se ponen en un vaso colorimétrico de 100 c. c., junto con 1 c. c. de ácido sulfúrico alcohólico, (20 c. c. de alcohol absoluto puro y 40 c. c. de  $H_2SO_4$  conc. se aforan a 200 c. c.) y luego se agrega 1 c. c. de  $KMnO_4$  al 5%. Se agita la mezcla, y se deja en reposo 2 min., luego se agrega 1 c. c. de ácido oxálico al 8%, dejándolo escurrir en las paredes del vaso, con el objeto de bajar todo el permanganato. En pocas horas, aparece un color de vino Madeira. Se agrega 1 c. c. de  $H_2SO_4$  conc., y 5 c. c. de una solución de fushina y ácido sulfuroso (5 gms. de fushina en cristales se disuelven en 600 c. c. de agua caliente; se deja enfriar y se agrega una solución de 12 gms. de sulfito de sodio cristalino, disuelto en un poco de agua, agitando, y luego 100 c. c. de  $H_2SO_4$  N.; la solución se afora a 1 litro.). Después de una hora de reposo, se agregan 25 c. c. de agua. Se pone entonces el licor en una vasija cilíndrica y el color de una columna de 5.5 cm. se iguala por medio de cristales de Lovibond azules y rojos. El resultado se expresa como la suma de las lecturas.

El método anterior es aplicable solamente si la prueba Procter-Hirst da resultados positivos, mostrando la presencia de Sulfito de Celulosa. Sin embargo hay algunos casos dudosos, tratándose esencialmente de extracto de castaño y de corteza de pino, y en este caso, conviene usar mejor el método siguiente que consiste en precipitar el Sulfito de Celulosa con anilina-HCl y usar el precipitado para el cuanteo:

100 c. c. de solución de concentración analítica, se tratan en un recipiente de 300 c. c. con 10 c. c. de anilina y 40 c. c. de HCl conc. Después de dejar reposar y enfriar, se filtra el precipitado por medio de doble papel filtro, haciendo una ligera absorción (vacío débil), y se lava 3 veces con 10 c.c. de HCl al 10%. El alcohol metílico en el precipitado, se separa y cuantea como antes.

Por este método, los taninos sintéticos dan lectura 0. Con mezclas de Sulfito de Celulosa y taninos vegetales, el método aún no deja de ser aproximadamente cuantitativo, pero es mejor que el primero, especialmente para pequeñas cantidades de Sulfito de Celulosa.

Puesto que la sensibilidad de la reacción de Procter-Hirst es 2-3%, puede suponerse que el método muestra hasta 2% de Sulfito de Celulosa. Para este método no conviene usar B-naftilamina en lugar de anilina.

## CONCLUSIONES:

El estudio que hice sobre las "Lejías Residuales de la Celulosa al Sulfito", me permite deducir:

I.—Estas lejías se forman en la obtención de la celulosa de madera para la fabricación del papel, por el procedimiento al sulfito, no teniendo, dentro de esta rama industrial, ninguna aplicación.

II.—El Extracto de Sulfito de Celulosa obtenido a partir de estas lejías tiene propiedades curtientes, encontrando su aplicación en la Industria del Cuero. Estos extractos contienen una cantidad satisfactoria de "taninos" (materia absorbida por polvo de piel), según se determinó por los métodos ya conocidos, y los resultados son aceptables a este respecto, comparándolos con los otros extractos curtientes.

III.—El agente curtiente de estos extractos es el ácido ligninsulfónico que contienen, el cual se fija tan firmemente en la piel como los taninos de los curtientes vegetales.

IV.—El uso exclusivo del Sulfito de Celulosa en el curtido de pieles no da resultados satisfactorios, los cuales se logran cuando se usa en combinación con curtientes vegetales, disminuyendo el tiempo requerido para obtener cuero del mismo grado de curtido y de la misma calidad que el producido por los extractos vegetales solos, y el costo del curtido. Puede obtenerse cuero de muy buena calidad, ya sea precurtiendo con Sulfito de Celulosa y terminado el curtido con extractos vegetales, curtiendo con mezclas de estos y Sulfito de Celulosa, o bien curtiendo con extractos vegetales y recurtiendo con Sulfito de Celulosa. Los mejores resultados se obtienen con el recurtido.

V.—Las propiedades físicas y químicas del cuero curtido con intervención de Sulfito de Celulosa son tan satisfactorias como las del cuero curtido sin estos extractos.

VI.—La aplicación más importante de las "Lejías Residuales de la Celulosa al Sulfito" es la obtención de los Extractos de Sulfito de Celulosa, por purificación de las mismas.

## BIBLIOGRAFIA

### REVISTAS CIENTIFICAS:

- "Le Cuir Technique". 1920 a 1937.
- "The Journal of The American Leather Chemists' Association". 1925 a 1938.
- "Journal of The American Chemical Society". 1936 a 1938.
- "The Journal of The International Society of Leather Trades Chemists". 1938.
- "Technologic Papers of The Bureau of Standards". 1932.

### OBRAS:

- "Enciclopedia Química". Ullman. Tomos IV, V, IX y XII.
- "Analysis of Leather". Wilson and Merrill.
- "Procter's Leather Chemists' Pocket Book". Atkin and Thompson.
- "The Chemistry of Leather Manufacture". Wilson.
- "Química Orgánica". Molinari.
- "Química Orgánica". Calvet.
- "Química Orgánica". M. García Junco.
- "Química Industrial". Otto Lange.

MEMORANDUM

1931 to 1932

1931 to 1932 - American Chemical Association, 1932 to

1932 to 1933 - American Chemical Society, 1933 to

1933 to 1934 - American Chemical Society, 1934 to

1934 to 1935 - American Chemical Society, 1935 to

1935 to 1936 - American Chemical Society, 1936 to

1936 to 1937 - American Chemical Society, 1937 to

1937 to 1938 - American Chemical Society, 1938 to

1938 to 1939 - American Chemical Society, 1939 to



