

ANALES DE LA ASOCIACION
DE
QUIMICA Y FARMACIA DEL URUGUAY

TRABAJOS CIENTIFICOS

Contribución a la fabricación semi industrial del agua oxigenada

J. JIMENEZ CABRERA

Químico Farmacéutico

La fabricación del agua oxigenada a partir del BaO^2 será difícilmente desplazada en total por la electrolítica. — La obtención económica de su materia prima y el valor del $SO^4 Ba$ puro, la defenderán siempre en esta competencia.

Cuando las instalaciones se prevén para producir en gran escala, los problemas que ese presentan no son difíciles de resolver, pues el material es casi standard. — Muchas fábricas Europeas y Norte Americanas lo proveen e incluso puede obtenerse los derechos para utilizar un procedimiento patentado.

Recipientes de reacción en madera forrados con plomo puro, agitadores mecánicos igualmente forrados y serpentinas de gran superficie del mismo metal para circulación de soluciones enfriadas artificialmente.

Prensa filtros u otros sistemas de filtración, bombas, etc. Todo en material inatacable a los ácidos por lo cual estos aparatos son de costo elevado.

Es evidente que el laboratorio Químico Farmacéutico que actúa en un mercado limitado y desea agregar el agua oxigenada medicinal o comercial a sus otras líneas de fabricación, tiene delante graves problemas a resolver.

Una producción mensual de cuatro a cinco mil kilos no puede soportar los intereses y amortización que corresponden al material que hemos enumerado antes.

A la solución de estos problemas de orden químico y mecánico es que desearíamos contribuir con nuestro trabajo.

Si buscamos en la documentación científica y en la bibliografía de patentes encontramos tal vez abundancia de procedimientos electrolíticos y base de ácido persulfúrico y sus sales alcalinas incluso la de amonio, descripción detallada de aparatos, etc.

A base de Na_2O_2 describe Schwyzer en su notable obra "Die Fabrikation pharmazeutischer und chemischtechnischer Produkte" Edición 1931, un detallado procedimiento con el que puede llegarse con buen rinde el agua oxigenada de 100 vol. y gran pureza. No es nuestro objeto exponerlo en este trabajo, aunque lo recomendamos al estudio de nuestros colegas.

Partiendo del Ba O_2 la literatura científica ha sido poco generosa. Si buscáramos un procedimiento de gran rendimiento, económico y que nos dé una solución de H_2O_2 por lo menos de la pureza que exige el Codex francés, las publicaciones las que han estado a nuestro alcance no nos han dado el camino.

De nuevo Schwyzer (loc. cit.) enseña perfectamente el método a base de ácido fosfórico. Pero, tratándose del ácido fosfórico que hay que emplear abundantemente y siendo ésta, una materia prima todavía cara, se está en la necesidad de recuperarla. Hay que descomponer fosfato de bario formado por el SO_4H_2 y he aquí una nueva operación que complica y encarece este método.

Ullman T. 3.º pág. 376 E. castellana, dice que se fabrican millones de litros de H_2O_2 por la acción del SO_4H sobre el Ba O hidrato. Nuestra modesta experiencia sobre el particular nos ha hecho de creer que el SO_4H_2 no ataca sensiblemente al Ba O_2 y que este proceso es irrealizable.

En las Revistas Científicas más conocidas, no hemos encontrado ni como memoria ni en secciones de documentación nada valioso.

Diremos sin embargo que Chimie et Industrie de Agosto de 1928 pág. 187 D publicó el extracto de un brevet americano cuyo original no nos fué posible procurar, según el cual el ataque del Ba O_2 se hacía con ácido etisulfúrico. Confianza en la solubilidad de los etisulfatos alcalinos terrecos, ensayamos el método en el laboratorio pero el resultado no fué alentador.

El ataque al Ba O_2 que cita Lebeau y Courtois y otros autores por los ácidos oxálico, carbónico, fluorhídrico, hidrofusilicico, etc. no conduce resultados para nuestro caso.

No queda otro camino a nuestro modo de ver que recurrir al clorhídrico y sulfúrico que la industria provee universalmente a bajo precio.

Acido clorhídrico. — Hemos usado el corriente $D = 1,19$. Este ácido es el que realmente disuelve el Ba O_2 de acuerdo con la conocida ecuación:



El ácido sulfúrico actúa sólo como regenerador continuo del HCl según:



Como $\text{SO}^4 \text{H}^2$ empleamos el llamado de torre de 59/69° Baumé. Hemos encontrado siempre ventajoso agregar junto con el HCl una pequeña cantidad de $\text{PO}^4 \text{H}^3$ de 75 % que al par de sumar su acción a la anterior imparte apreciable estabilidad al $\text{H}^2 \text{O}^2$ durante el proceso de preparación.

Peróxido de Bario. — Se utiliza de un título de 85 a 88 % y de fina pulverización.

Describimos primero la marcha de la operación química y luego la instalación empleada para la obtención de 700 Lts. de Agua Oxigenada de 10 vol. Codex Francés.

Operación Química. — Se parte de 500 ls. de agua suficientemente pura o de aguas de lavaje del $\text{SO}^4 \text{Ba}$ de una operación anterior, que titulan de 1 a 1,5 vol. Se agregan 3 litros de HCl D = 1,19 y 800 cc. $\text{PO}^4 \text{H}^3$ de 75 %.

Nótese que estas cantidades de HCl y $\text{PO}^4 \text{H}^3$ están calculadas para que el Cloruro y Fosfato Acido de Sodio que quedarán como residuo soluble no sobrepasen el 6 %.

El Ba O^2 se hidrata previamente en cantidades de 20 kilos por vez con 10 o 15 Lts. de agua, agitando con frecuencia hasta formar una lechada homogénea.

Se vierte esta lechada en porciones de mil a mil quinientos c. c. una vez puesta en marcha la agitación mecánica y al mismo tiempo se deja caer el $\text{SO}^4 \text{H}^2$ en chorro fino. Se mantendrá una acidez franca al papel rojo congo pero cuidado de no llegar a un gran exceso. Si esto sucede, se notará la formación de espuma (descomposición) y un espesamiento en la masa líquida por la formación de un $\text{CO}^4 \text{Ba}$ extremadamente dividido y gelatinoso.

Este accidente, tiene graves consecuencias pues dificulta la rápida reacción de las nuevas porciones de Ba O^2 , el $\text{SO}^4 \text{Ba}$ no decanta y la filtración se hace impracticable.

Es necesario tomar muestras frecuente, filtrar y comprobar con sol. de $\text{Cl}^2 \text{Ba}$ que se procede sin gran exceso de $\text{SO}^4 \text{H}^2$. Debe producirse un enturbiamiento moderado.

Se continúa agregando Ba O^2 y $\text{SO}^4 \text{H}^2$ como se ha dicho antes hasta llegar a 11 vol. aproximadamente, lo que exige de 6 a 7 horas para no pasar de 25° de temperatura.

El rendimiento del Ba O^2 es en estas condiciones casi el teórico.

Al llegar al final de esta parte de la operación, se debe cuidar que no quede libre cantidad muy apreciable de $\text{SO}^4 \text{H}^2$ que aumentaría luego el residuo. Un ensayo con $\text{C}^2 \text{Ba}$ debe dar sólo un pequeño enturbiamiento que aparece después de algunos segun-

dos de mezclados los reactivos. Si fuera necesario se agrega un poco de lechada diluída de $Ba O^2$.

Se dejará en marcha la agitación por lo menos 15 minutos después de haber vertido la última porción de $Ba O^2$.

Es útil durante la operación, tomar algunas muestras en un vaso de precipitados para observar la decantación del $SO^4 Ba$. El caso de que ésta sea lenta significaría que hay $Cl^2 Ba$ formado que debe destruirse aumentando la entrada de $SO^4 H^2$ al recipiente de reacción.

Durante la noche decante el $SO^4 Ba$ y a la mañana siguiente se pasa el líquido claro (3/4 partes del total) a otro recipiente sin refrigeración donde se neutralice y purifique.

La magma de $SO^4 Ba$ se filtra al vacío.

La neutralización y purificación se realiza agregando muy lentamente lejía de $Na OH N/10$ para la neutralidad de la fenolftaleína.

En este momento sólo el papel tornasol azul indica una débil acidez y se notará de inmediato la formación de un precipitado grueso que deposita con rapidez, dejando la solución casi limpia. Esta operación muy delicada debe hacerse con mucha agitación.

Se trasvasa nuevamente este líquido claro a los recipientes de almacenaje donde se agrega 0 gr. 30 litro de ácido oxálico o 0 gr. 40 de acetanilida (estabilizadores) y se refuerza la acidez con $PO^4 H^3$ hasta que 25 c. c. sean neutralizados por 2 c. c. 5 de $Na OH N/10$. Tres días de reposo en estas condiciones son suficientes para clarificar el producto sin ninguna filtración.

Descripción de los Aparatos. — El recipiente de reacción A fig. 1 es de hierro galvanizado, cilíndrico de 800 Lts. de capacidad. Ha recibido en el espacio de 15 días siete capas de laca inatacables a los ácidos a base de caucho colorado (Lacamitre). La gran superficie de este recipiente permite una refrigeración adecuada con agua común mientras que los de madera plumbeada exigen serpentes internos circulados por soluciones enfriadas.

El recipiente A va colocado en otro B sin descansar en el fondo, cuyo diámetro es 15 cmts. mayor que sirve de refrigerante. Tiene éste una entrada de agua fría en su parte inferior y salida por un "trop-plain" o sifón en su parte superior.

El agitador C es de madera pintada con Lacamitre con motor eléctrico de 1/4 HP del tipo inclinado y desmontable.

Para el transporte de cantidades grandes de H^2O^2 utilizamos en lugar de bombas inatacables un recipiente distribuidor D de 200 litros de capacidad, de hierro de 3 mm. de espesor, forma de barril, pintado interiormente con laca inatacable y provisto de una tapa de madera gruesa que cierra herméticamente. En esta tapa va adaptada la entrada de líquido de 1 cm. 5 de diámetro interior y toma de

vacío, además nivel manómetro de mercurio y en la tapa interior de metal, canilla de desagüe de madera parafinada. A esta canilla se ajusta como en la entrada un tubo de caucho de buen diámetro para conducir el líquido a la distancia requerida.

Se sumerge el tubo de alimentación en el líquido que se desea trasportar y con una pequeña bomba Pfeiffer —tipo Farmaco— se hace el vacío en el recipiente colocado a 2 mts. 50 de altura. En 15 minutos queda lleno, por desnivel se distribuye el líquido a voluntad.

El recipiente de purificación E es igual al de reacción pero no necesita refrigerante.

El filtro al vacío F se compone de un recipiente rectangular de caras planas, una de las cuales es desmontable. Tiene 340 litros de capacidad y es de hierro pintado inatacable.

Dentro de él van colocados 2 cuadros de 68 por 50 cmts. y 3 de espesor. 10 de ellos son filtrantes a fig. 2 y 11 lavadores b. Están alternados y dejan entre sí un espacio libre de un ctm. 5. Los primeros tienen una superficie filtrante útil de $6 \text{ m}^2. 800 \text{ cm}^2$. y están constituidos por un esqueleto de madera y varillas que van de arriba hacia abajo. Cada una de sus caras soporta una malla de alambre muy resistente.

Los cuadros lavadores son iguales a los anteriores pero sin tejido metálico, pues no soportan ninguna presión.

Toda madera y metal se reviste de una capa de parafina fundida de $\text{PF} = 53^\circ$.

Unos y otros cuadros van envueltos en tejidos filtrantes de algodón.

Atravesando la madera y verticalmente penetra en cada cuadro un tubo de caucho de paredes gruesas y poco diámetro que llega hasta el fondo de los mismos. Los tubos de los filtrantes están conectados a un recipiente colector G en comunicación con el vacío y los tubos de los lavadores van unidos a la cañería de agua.

Funcionamiento del filtro. — El magma de $\text{SO}^1 \text{Ba}$ vierte sobre los cuadros y va relleno los espacios hasta cubrirlos totalmente y establecer un cierre hermético. En este momento se hace actuar el vacío y el líquido filtrado es trasportado por los tubos de caucho hasta el colector. Se sigue agregando magma hasta que una capa como de 2 cmts. sobre los cuadros y manteniendo el cierre hermético. Cuando el sulfato tiene menos de 30 % de humedad se forman grietas por donde penetra el aire que dificulta una extracción más completa.

Terminada esta operación se pasa el H^2O^2 del colector G al recipiente E y se hace circular por los cuadros lavadores agua corriente que a favor del vacío nuevamente hecho, lava las tortas de sulfato y se recoge en G.

Almacenaje. — Encontramos muy prácticos los tambores de hierro corrientes H de 400 Lts. parafinados y colocados a 1.50 cmts. de altura.

LIBROS Y PUBLICACIONES CONSULTADAS

- SCHWYZER. — Die Fabrikation pharmazeutischer und chemischtechnischer Produkte. Año 1931.
- ULLMAN. — Enciclopedia 1931.
- LEBEAU y COURTOIS. — Pharmacie Chimique, 1929.
- LESPAGNOL. — Pharmacie Chimique avec les Preparations Industrielles des Médicaments, 1936.
- PASCAL. — Enciclopedia.
- PARNICK y CAMPAGNE. — L'Appareillage mecanique des Industries Chimiques, 1920.
- LEWIS y KING. — The Making of a Chemical, 1927.
- GENIN. — La filtration Industrielle, 1934 .
Chimie et Industrie.
Journal of the Am. Ph. Ass.
Journal of the Am. Chem. Ass.
Chem. Ind.
Ind. and Eng. Chem.
Bull. de la Soc. Chim. de France.
Brevet Français 750. 592.
Pat. Americana 2.051. 951.
Kronika Farmaceutyczna. 1º Mayo 1934.