

Tesis de Posgrado

Estudio de la hidrólisis sulfúrica de maderas argentinas : fermentación alcohólica de los mostos de azúcar de madera obtenidos

Sahovaler, Idel

1948

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

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

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

Cita tipo APA:

Sahovaler, Idel. (1948). Estudio de la hidrólisis sulfúrica de maderas argentinas : fermentación alcohólica de los mostos de azúcar de madera obtenidos. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0574_Sahovaler.pdf

Cita tipo Chicago:

Sahovaler, Idel. "Estudio de la hidrólisis sulfúrica de maderas argentinas : fermentación alcohólica de los mostos de azúcar de madera obtenidos". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1948.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0574_Sahovaler.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

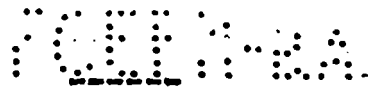


UBA

Universidad de Buenos Aires

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FISICAS Y NATURALES

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES



TESIS PARA OPTAR AL TITULO

DE DOCTOR EN QUIMICA

ESTUDIO DE LA HIDROLISIS SULFURICA DE MADERAS ARGENTINAS

FERMENTACION ALCOHOLICA DE LOS MOSTOS DE AZUCAR DE MADERA
OBTENIDOS.)

I. SAHOVALER

- 1948 -

BUENOS AIRES

Tesis - 574

A MIS PADRES

A MIS HERMANOS

A MIS AMIGOS

--- 9 ---

Agradezco profundamente al doctor CARLOS GINI LACORTE mi padrino de tesis, el haber hecho posible la realización de éste trabajo, merced a su constante aliento y apoyo.

Vaya también mi agradecimiento al ingeniero L. VASALLO y al doctor R. LABRIOLA, por gentileza de los cuales he podido realizar parte de la faz experimental en los Laboratorios del Instituto Tecnológico de la Secretaría de I. y Comercio y a los doctores DUPRAT y FORTUNATO jefes de las secciones Fermentaciones Industriales y Análisis de Materias Primas, respectivamente por el valioso asesoramiento prestado.

CAPITULO I
INTRODUCCION

HIDROLISIS DE LA MADERA - PANORAMA MUNDIAL

La industrialización de la madera por tratamiento ácido, con miras a la obtención de alcohol, se realiza desde hace tiempo en Norte América. En 1894 Simonsen instaló una planta experimental, trabajando con SO_4H_2 diluido y a presión. Obtenía 7.6 litros de alcohol por cada 100 kg de madera seca.-

En 1903 se instaló una planta con un capital de m\$ 250.000 en Hattiesburg (Mississippi) que usaba anhídrido sulfuroso como agente hidrolizante.-

En 1911 la Dupont Co. y la Standard Alcohol Corporation (47) establecieron una planta en Fullerton, que producía 5.000 galones diarios de alcohol de 95°, la que funcionó primero en las condiciones fijadas por Simonsen y luego bajo la dirección de Kressmann.-

En 1931 se construyó en Tornesch la primera planta que empleó el proceso Scholler y 10 años más tarde eran 20 las plantas que funcionaban en aquel lugar (47). En 1942 se proyecta en Norte América la construcción de una planta con el mismo sistema, previa investigación y mejoramiento del mismo, con una capacidad de 1.000.000 de galones de alcohol anuales.-

Actualmente la erección de plantas destinadas a la sacarificación de la madera está en pleno auge, debido a los progresos alcanzados por la investigación científica en este campo, que torna día a día mayores los rendimientos, desplazando así a otras materias primas de mayor costo.

PANORAMA ARGENTINO - EXPLOTACIONES FORESTALES

En los últimos tiempos se ha comenzado a prestar más atención a una de las mayores reservas de riqueza nacional, a la industrialización forestal.-

Con anterioridad, excepción hecha del quebracho, algarrobo o calden, la explotación intensiva de las maderas estaba en ciernes a pesar de las cincuenta millones de hectáreas (17,92 % del territorio) (55) que ocupan las forestas y montes argentinos.-

Merecen mención especial el cultivo de sauces, álamos y otras maderas análogas en muchas zonas del país, cultivo que llena las necesidades en cuanto a envases se refieren de la exportación y mercado interno de numerosas industrias de la alimentación.-

Para dar una idea de la importancia de estas plantaciones, basta mencionar el hecho de que sólo en el Delta (48) abastecen a 250 aserraderos.-

Estos aserraderos producen diariamente, como desecho 180 toneladas de aserrín. Es ésta, por lo tanto, una fuente ideal e ineludiblemente la primera a recurrirse, en el caso de iniciarse la instalación de una planta de hidrólisis de madera en el país, tanto por la cercanía a las fuentes de consumo, como por el estado físico y la economía de la materia prima.-

VARIEDADES

Las variedades más comunes que se cultivan en la zona mencionada así como en la provincia de Entre Ríos, otro importante centro de producción, son el sauce, el sauce llorón, el sauce álamo y el álamo.-

No obstante las favorables condiciones que se ofrecen para el cultivo del álamo (49), es ésta una especie que no ha alcanzado aún la extensión que merece, debido a algunos factores contrarios, como son los parásitos que lo atacan, el bicho de cesto y la roya, como así también el tiempo que es menester esperar para efectuar el corte de las alamedas.-

Gracias a la introducción de una nueva variedad, esas causas contrarias han desaparecido. Esta variedad es un híbrido obtenido en Italia en 1925 por el Dr. Jacometti (50) del cruzamiento entre P. canadensis (hembra) por P. nigra variedad Stella (macho). Fué bautizado en homenaje al creador del Instituto para el mejoramiento del álamo en ese país con el nombre de Arnaldo Mussolini.-

Fué introducido en Argentina por el Ministerio de Agricultura en el año 1937. Su cultivo está llamado a adquirir un gran desarrollo por su vigor de crecimiento (A.M. Crecimiento 5,2 m - Álamo criollo. Crecimiento 3,3 m), su rusticidad y resistencia a las enfermedades y a los ataques de los insectos.-

La Dirección de Agr. e Ind. (51) distribuyó 500.000 estacas, y en la actualidad las extensas zonas en que crece, son un índice de su sorprendente arraigamiento.-

Otra variedad es el sauce álamo, alto, de porte erecto, hojas anchas, largos peciolo y pocas ramificaciones en la parte inferior. De corteza lisa, verde en su primera edad (52) y gris clara al tener tres años.-

Es árbol de rápido crecimiento y rinde por hectárea 12.000 metros lineales de madera.-

CAPITULO II
PRINCIPALES COMPONENTES DE LA MADERA

CELULOSA

El conocimiento de la estructura de la celulosa ha avanzado enormemente desde las primeras experiencias de Payen que definió como celulosa a un residuo estable y fibroso de las plantas, resistente al ataque del NaOH e HONa (13).-

Desde el punto de vista químico, la celulosa puede ser considerada como un polímero natural, formada por unidades de anhidro-glucosa. (14).-

La naturaleza produce este polisacarido en forma de largas cadenas de moléculas, posiblemente por condensación y deshidratación de la glucosa, paralelas unas a otras y estabilizadas en la dirección lateral por valencias secundarias o por puentes de H entre OH opuestos. Los análisis de rayos X han demostrado que la celulosa es de estructura cristalina.-

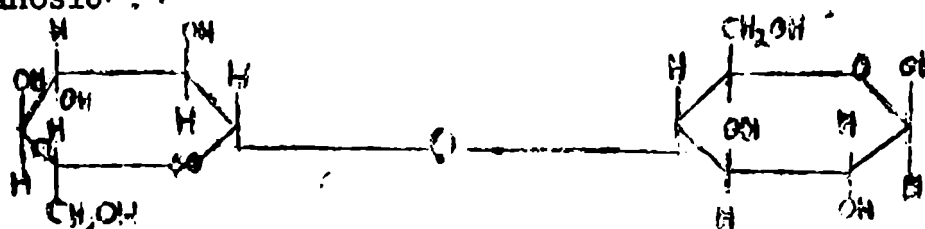
Numerosos y detallados fueron los estudios que se hicieron sobre la constitución de la celulosa, entre otros los de ~~Shereky, Woodhouse~~, (15, 16, 17 y 18), que permitieron llegar a las siguientes conclusiones:

- a) La celulosa está formada por cadenas glucosídicas ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$)
- b) En cada residuo $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ hay 2 OH alcohólicos secundarios y uno primario en las posiciones 2, 3 y 6 respectivamente.-
- c) Los grupos terminales de cada cadena glucosídica (formada por $n\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ unidades) contienen un OH adicional en la posición 4.-
- d) Las posiciones que sirven de enlace son las 1 y 4 puesto que la celulosa completamente metilada produce por hidrólisis 2-3-6- trimetil glucosa.-

e) Las moléculas de glucosa están unidas en la celulosa en forma de moléculas de celobiosa. Esto se debe por la formación de gran cantidad de octacetilcelobiosa por acetilación.-

La celobiosa es un beta glucosido, pues es hidrolizable por la emulsina, dando 2 moléculas de glucosa.-

La estructura de la celobiosa fué estudiada por Haworth y Hust (20) que llegaron a la conclusión confirmada por síntesis de que se trataba del 4-2-glucopiranosilo beta-D-glucopiranosido. . .



diferenciándose por consiguiente de la maltosa (disacarido característico del almidón) en que esta última es un alfa glucosido.-

La celobiosa no es sin embargo el único sacarido obtenido por acetilación. Se obtuvo también un trisacarido llamado celotriosa y se llegó a aislar el correspondiente heptacetilcelotriosa.-

Otros autores han aislado tetrasas y celohexosas.-

Es interesante advertir que la celulosa está unida en las plantas, árboles, etc. con otros componentes (hidratos de carbono no celulósicos, sus ácidos, etc.) no sólo en forma mecánica, siendo imposible aislar a la misma de sus variadas fuentes de origen sin romper en mayor o menor grado algunos de los eslabones de la cadena de residuos glucosídicos. Ello determina

que la celulosa aislada tenga una cadena más corta que la natural, amén de los cambios que pueda haber sufrido por oxidación, etc., durante los procesos de purificación.-

IDENTIDAD DE LAS CELULOSAS DE MADERA Y ALGODÓN

Existen muchos argumentos que permiten establecer una identidad entre la celulosa de madera y la de algodón (21).-

Forman acetatos y nitratos similares y por acetilación y metilación se obtienen los mismos derivados.-

Cuando se disuelven cantidades de celulosa de algodón y madera purificadas, cada una en un dado volumen de solución de cuproamonio en condiciones cuidadosas, las rotaciones específicas de ambas soluciones son prácticamente idénticas.-

Con los rayos X se ha demostrado que la celulosa de madera y de algodón tienen la misma estructura cristalina.-

Son, sin embargo, contadas las ocasiones en que se ha podido preparar celulosa de maderas blandas, libre de mananos o de maderas duras libre de xilanos.-

Por lo tanto, la hipótesis más plausible es la de sostener que la celulosa de madera altamente purificada contiene una fracción idéntica a la celulosa de algodón, pero que dependiendo del método de separación adoptado, retiene cantidades variables de celulosanos tan íntimamente unidos a la verdadera celulosa que pueden ser considerados parte de la porción polisacarida más resistente de la pared celular.-

HEMICELULOSAS

Las hemicelulosas comprenden un número de polisacáridos naturales que sirven como carbohidratos de reserva o sustancias de sostén. Su definición es poco precisa y se basa más bien en propiedades. Son polisacáridos solubles en álcali, hidrolizables por ácidos diluidos, hasta llegar a azúcares o derivados carboxilados de los mismos.-

Comprenden esencialmente dos agrupaciones. Una de ellas contiene grupos urónicos y es llamada por tal causa hemicelulosa poliuronida. Son polisacáridos amorfos que se han incrustado o penetrado en las paredes celulares.-

El otro grupo formado por los celulosanos comprende polisacáridos de cadena más corta que están incluidos en la estructura reticular. A él pertenece la xilana o goma de madera que por hidrólisis con ácidos se descompone por completo en xilosa. Por metilación se demuestra que los restos de xilosa están unidos en la xilana por las posiciones 1 y 4 análogamente a los restos glucosídicos de la celulosa.-

Un criterio de pureza de hemicelulosa poliuronida o celulosánica es imposible de obtener y su diferencia -ción neta ofrece muchos inconvenientes. Por tal razón se ha convenido (16) en englobar bajo el término de hemicelulosas a las porciones vegetales solubles en frío en una solución de HONa de 17-18% en peso. También entran en solución las cadenas celulósicas más cortas preexistentes en el vegetal o producidas durante el aislamiento estas partes se incluyen bajo el nombre de beta y gamma celulosas mientras que la parte insoluble en álcali se llama alfa celulosa. La beta se distingue de la gamma celulosa porque precipita por acidificación de la solución alcalina.-

Los preparados hemicelulósicos son generalmente no reductores y más o menos solubles o dispersables en H₂O aun que originariamente no sean extraídos de la misma en proporciones apreciables.-

A pesar de los grupos carboxílicos, los poliuronidos sólo presentan en determinadas condiciones (disueltos en alcali durante varias horas) su reacción ácida debido aparentemente a la formación de anhidridos o lactonas.-

La identificación de los azúcares componentes, es efectuada por hidrólisis con ácido diluido y a presión, aunque en estas condiciones es notable la destrucción de xilosa.-

LIGNINA

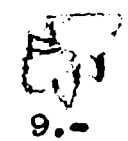
Se sabía desde hace tiempo que en el desarrollo de las paredes celulares de los tejidos vasculares de las plantas, ocurre un cambio que determina un endurecimiento de la celulosa que se designa, en ese estado, como lignificada (término introducido por Condolle).-

Los primeros investigadores consideraban a la madera, como una especie química definida. Anselmo Payen fué el primero que sugirió que la celulosa estaba impregnada por una sustancia extraña.-

Fremy consideró que el material residual del tratamiento de la madera con SO₄H₂ al 72 %, consistía esencialmente en lignina y sostuvo que la lignina estaba combinada químicamente con la celulosa y no en forma mecánica como suponía Payen.-

En apoyo de la teoría de una combinación química estaba el hecho de que el licor de Schweitzer disuelve fácilmente a la celulosa libre y no afecta a la madera.-

Además, por degradación alcalina de la made-



ra, se obtiene ácido succínico y catecol, que no se observan al someterse a la celulosa pura a idéntico tratamiento.-

y ahora, después de muchos años de investigación, descubrieron que la lignina estaba químicamente combinada a la celulosa y llenaron el vacío de la lignocelulosa.-

Se supone que ambos componentes están combinados por una parte en forma de acetal y por la otra en forma de éter.-

FUNCION

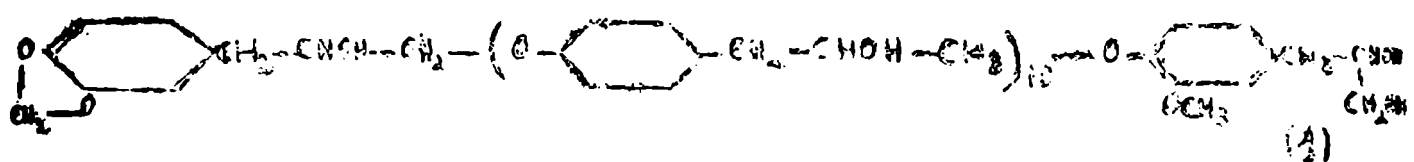
No hay un concepto claro acerca del papel de la lignina en la planta. Se supone que la función esencial es dar rigidez y resistencia a la pared celular.-

CONSTITUCION DE LA LIGNINA

La unidad básica de la lignina es un dihidroxi o trihidroxifenol parcial o totalmente esterificado, teniendo una cadena lateral de 3 C, sin dobles ligaduras o carboxilos conjugados al núcleo bencénico.-

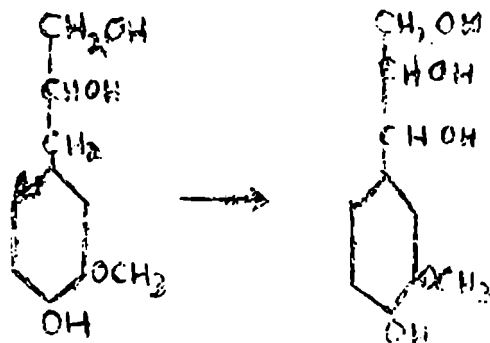
Su P.M. deducido de constantes dieléctricas, oscila entre 3.900 y 4.000 (12)..-

Una primera representación de Breitenberg, que aclara algunas propiedades y aspectos de la lignina es la siguiente:



Se demuestra, por otra parte, que la lignina tiene la propiedad de polimerizarse. Para justificar esta propiedad se propuso sustituir la agrupación (1) por un equivalente al alcohol coniferílico que se polimeriza fácilmente. Estudiando mejor la polimerización de este último, se vió que por una condensación con pérdida de H_2O , entre el OH alcohólico y un H del núcleo aromático, de otra molécula, en *m* o *p* con respecto al (OCH_3) .-

Trasladando esto a la lignina, hubo de cambiarse la unidad guayacilpropanodiol por una guayacilpropanotriol,

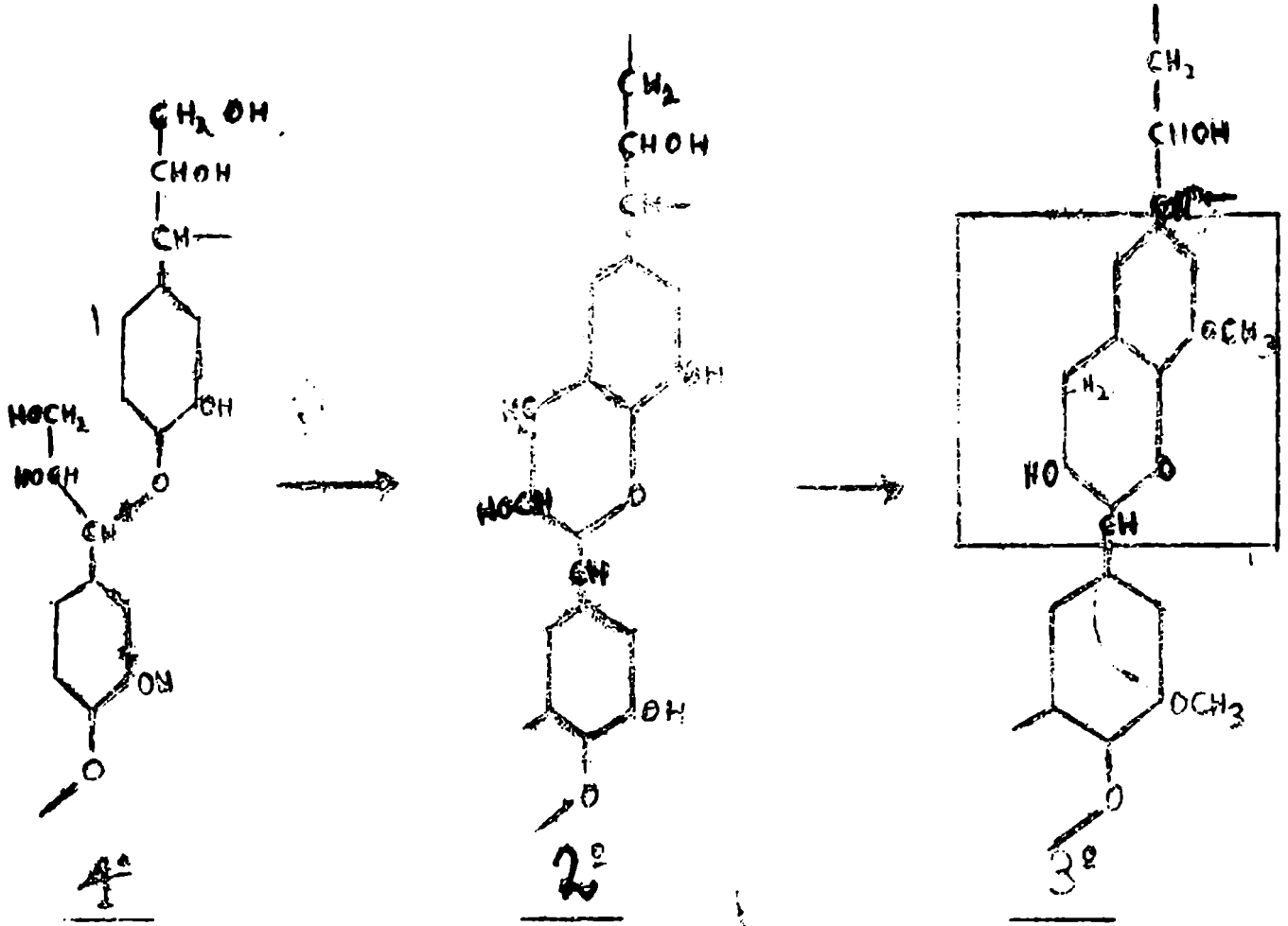


para explicar las reacciones de condensación y la permanencia del carácter alcohólico de la lignina.-

La síntesis de la lignina se verificaría

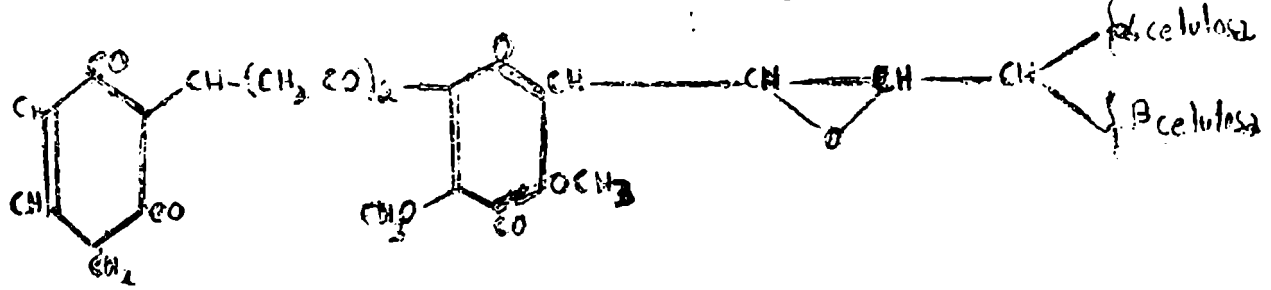
en 3 pasos:

- 1º) Condensación de las unidades (unión éter)
- 2º) Cierre del ciclo
- 3º) Bloqueo de los grupos fenólicos por medio de metilos o metilenos



El recuadro indica el rasgo principal de esta fórmula. En los lugares donde quedan las valencias libres, se soldarían otras unidades, repitiéndose el esquema y adquiriendo una configuración similar a la de una proteína formada por aminoácidos ó a la de la celulosa, formada por glucosas.-

Cross y Bevan concluyen, por su parte, que la lignina es una cetona cíclica con la siguiente constitución:

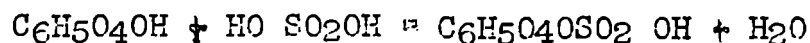


Existen además de éstas, numerosas hipótesis acerca de la estructura de la lignina, fundadas en mayor o menor grado sobre bases empíricas, cuya mención escapa a los límites de este trabajo.-

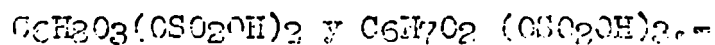
ACCION DEL SO₄H₂ SOBRE LA CELULOSA

Para explicar el mecanismo de la acción del SO₄H₂ sobre la madera, teniendo en cuenta que la lignina queda intacta, podemos recurrir a los estudios realizados sobre el ataque sulfúrico a la celulosa pura (24).-

La celulosa reacciona con el SO₄H₂ de acuerdo a la siguiente reacción:



Cuando se sustituye más de un OH por residuo de SO₄H₂ se obtienen di y trisulfatos.-

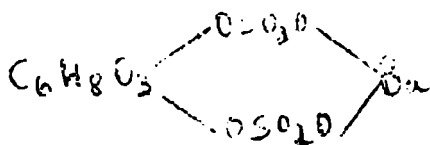


Los productos de reacción obtenidos por los primeros investigadores con materiales celulósicos de varias clases daban sales con Na, K, Ba, etc. por lo que se concluyó que sólo uno de los dos OH del SO₄H₂ se combina en dicha reacción, mientras que el otro OH queda libre, como se indica en la fórmula dada más arriba. En las primeras investigaciones, los ésteres sulfúricos de la celulosa se obtenían disolviendo los materiales celulósicos en SO₄H₂ concentrado (70-80 %) dejando la solución durante un cierto tiempo y diluyendo luego con H₂O para impedir hidrólisis más avanzadas del material celulósico.-

Luego que el exceso de SO_4H_2 hubiera sido neutralizado con CO_2Ba y el CO_2 hubiera sido filtrado se agregaba alcohol al filtrado. Se sabía, entonces, un ppdo. que se suponía era una sal de Ba del sulfato de celulosa, pero cuya composición no se conocía.

Se sugiere en dos posibilidades:

1ª) Si cada molécula de SO_4H_2 esterificaba sólo un OH de glucosa residual, la sal de Ba podría ser



Esta era la presunción de Stern (46) cuyas investigaciones lo movieron a admitir que era imposible introducir más de dos radicales SO_4H por residuo de glucosa.-

2ª) El átomo de Ba podría ser el puente que uniera dos cadenas celulósicas.-

Esta posibilidad existe si sólo un OH del residuo de glucosa en cada cadena es sustituido $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_5\text{SO}_2\text{---} \text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_7\text{O}_5$. Si fuera posible preparar los dos productos en forma pura, la relación SO_4H_2 combinado celulosa, diferente en varios casos podría permitir una decisión.-

Se sospecha, sin embargo, que la sal de Ba obtenida agregando EtOH a la solución neutralizada de celulosa en SO_4H_2 , representa una mezcla de varios grados de sustitución y posiblemente, de varias combinaciones entre el átomo de Ba y los OH de los radicales.-

La degradación que sufre la celulosa mientras se forma el éster sulfúrico es considerable, y dependiendo

de las condiciones de tiempo y apertura, llega tan lejos como a la formación de celodextrinas, un agregado que comprende una cadena molecular no mayor de 50 unidades glucosídicas. Por eso, muchos de los ésteres descritos más arriba, pueden, con más propiedad, considerarse como celodextrinas más que como ésteres celulósicos.

Esta conclusión está de acuerdo con la observación de que dichos ésteres son muy solubles en H_2O y tienen un elevado poder reductor..

Según Ost y Muhlmeister, resulta muy dudoso suponer que el SO_4H_2 se combine con la celulosa en forma total. Muhlmeister encontró que el producto de la acción del SO_4H_2 al 70 % sobre el algodón a 15° y durante 11 horas, contenía sólo un 12,1 % de SO_4H_2 combinado. Esta cantidad correspondería sólo a $1/3$ o $1/4$ de lo que se requiere para la obtención del monosulfato (40,05 %)..

Después de una hora de contacto, el producto de la reacción contenía sólo un 6,6 % de SO_4H_2 combinado. A este punto era todavía insoluble en H_2O y el incremento del tiempo de reacción resultaba en una mayor degradación de modo tal que los productos obtenidos se tornaban fácilmente solubles en H_2O ..

Otros autores contradicen estos resultados pero sus afirmaciones no son muy venidas en cuenta por su "modus operandis"..

CAPITULO III HIDROLISIS ACIDA DE MADERAS

ANTECEDENTES

Las primeras tentativas de hidrólisis de la celulosa, fueron hechas por Lavoisier y Vauquelin en 1797 y Braconnot en 1819. Con posterioridad se ocuparon de este problema Vogel (2) Classen, Eckström (3) y en especial Ost y Wilkenings (4) que fijaron las mejores condiciones para obtener un pasaje cuantitativo de celulosa a glucosa.-

ACCION DE LOS ACIDOS SOBRE LA MADERA

Actuando sobre la madera, la acción hidrolizante de los ácidos se ejerce no sólo sobre la celulosa propiamente dicha, sino sobre el complejo de celulosa contenida en los vegetales (E).-

Este complejo está formado por la celulosa verdadera, resistente a la hidrólisis (la cual requiere, por lo tanto, fuerte concentración ácida o temperatura elevada) y por polisacáridos más o menos hidrolizables, como ser hexosanos $C_6H_{10}O_5$ _n; glucosanos, galactanos y mananos; pentosanos $(C_5H_8O_4)$; xilanos y arabinos.-

Los glucosanos que se encuentran en las gramíneas, dan glucosa que es fermentescible.-

Los galactanos que se encuentran en el pino, dan galactosa, difícilmente fermentescible.-

Los mananos difundidos en muchas coníferas, se hidrolizan rápidamente y dan manosa que a pesar de fermentar, puede producir oximetilfurfurol tóxico para las levaduras.-

Los pentosanos dan xilosa y arabinosa que con mucha dificultad pueden generar EtOH. Son productoras de furfural inhibitor, incluso en pequeña proporción de la fermentación.-

La manosa, galactosa, glucosa y poco ácido glucorónico y galacturónico, están presentes en proporciones variadas que dependen de la madera empleada. Junto a la celulosa, la lignina entra en notable proporción (del 20 al 30 %) en la constitución de la planta leñosa.-

Según la concentración del ácido adoptada para la sacarificación, se puede dividir el proceso en dos categorías: A) Proceso con ácidos diluidos; B) Proceso con ácidos concentrados.-

A. PROCESO CON ACIDO DILUIDO-GENERALIDADES

Deben recurrir a una temperatura elevada por que en caso contrario la hidrólisis es poco avanzada desde el momento que la celulosa propiamente dicha no se ataca.- Si la madera pertenece a las angiospermas, prevalece la xilosa y por lo tanto, habrá poco rendimiento en EtOH.-

Con las maderas de las gimnospermas, resultan mezclas de xilosa, galactosa y manosa. En este complejo, por lo tanto, los resultados en EtOH son mejores, pero siempre bajos. Sin embargo, si se recurre a presiones elevadas y duración larga de tratamiento término, se puede hidrolizar también la celulosa más resistente, aunque se debe tener en cuenta que una parte de los azúcares obtenidos se destruye por la temperatura elevada.-

Uno de los primeros en obtener resultados prácticos con SO_4H_2 diluido fué F.W. Kressmann (6 y 7) cuyas condiciones óptimas fueron las siguientes:

Presión..... $7\frac{1}{2}$ atm.
 Tiempo..... 20 minutos
 Relación H₂O/madera seca = 125/100
 Relación ácido/ " " = 2,5 o/o

El azúcar hidratizado era extraído repetidamente con agua caliente hasta que estuviese libre de azúcar y ácido.-

Kressmann comprobó que con un único calentamiento se obtienen iguales rendimientos que con calentamientos previos a presión y sin ácido.-

Shenard (8) y (9) trabajó a 115 libras de presión alcanzados en cinco minutos y calentamiento durante otros 15 con una relación de 2 de H₂O para 1 de ácido.-

El rendimiento en azúcares reductores, para los tipos de maderas usados oscila alrededor del 20 %.-

Simonsen con anterioridad obtenía 7,8 lt. de EtOH por quintal de madera seca trabajando a 9 atm. y con SO₄H₂ al 0,5 %.-

Meunier (10) estudió la influencia del tiempo en la destrucción y formación de azúcares para determinar temperatura, vol. y concentración de la solución ácida.-

Para reducir al mínimo la destrucción de los azúcares formados llegó a la conclusión de que hay que proceder por ataques sucesivos seguidos de la eliminación de los reductores formados.-

Para el algodón, seis ataques sucesivos de 2 horas c/u, dan 44,3 % de glucosa mientras que 12 horas de tratamiento ininterrumpido no dan más que 18-20 % de azúcares.-

PROCESO SCHOLLER.- Teniendo en cuenta las conclusiones de Meunier Scholler en 1898 ideó un procedimiento de hi-

La madera es llevada por un sistema de transporte hacia el tope de una batería de percoladores (11) en la cual es hacinada. Solución de SO_4H_2 se percola intermitentemente bajo presión a través de la madera calentada. La solución de azúcar acumulada es desalojada periódicamente para prevenir una descomposición.-

La solución de azúcar se neutraliza con CaCO_3 , sedimenta en un tanque y filtra, pudiendo ser luego fermentada por levadura. Se puede usar aserrín, ramas, polvo, etc. de humedad variable. El percolador se llena con el material, pero flojamente. Una vez cerrado se aplica vapor a presión desde arriba con el resultado de una compresión. Se llena nuevamente y otra vez se comprime. Se repite el procedimiento hasta que el percolador esté casi lleno de material celulósico.-

La solución diluida de SO_4H_2 para la hidrólisis se prepara por bombeo de SO_4H_2 sobre H_2O previamente calentada por intercambiadores de calor para dar una conc. de ácido de 6,4 %.-

El ácido diluido fluye a través del material celulósico a una temperatura de cerca de 170° y a 8 atmósferas.-

La solución de azúcar así formada, es removida a ratos, pasando a través de un intercambiador de calor que calienta el H_2O destinada a disolver el ácido. La acción hidrolítica continúa en el percolador, después de la remoción de la solución de azúcar, debido a la humedad, acidez, calor ($180-190^\circ$) y presión, pero no se saca más azúcar hasta el próximo pasaje de solución hidrolizante.-

Después de la remoción de azúcares, hay que separar el residuo de lignina que está en forma de una torta dura.-

Debido a que la lignina tiene un alto contenido en H_2O y está a $180^{\circ}C$ del proceso, la súbita liberación de una sección en la parte baja del percolador, causa una expansión explosiva del H_2O en la lignina y la torta es desalojada.-

Los rendimientos en EtOH son del 60-70 % del rendimiento teórico.-

Se obtienen, además, ácido acético, furfural y azúcares de aserrín.-

INTERPRETACION TEORICA

A través de la literatura consultada sobre la hidrólisis con SO_4H_2 diluido, se nota una evidente diversidad de ideas con respecto al valor de las constantes a emplearse, discrepancia que obedece evidentemente al criterio empírico con que se había abordado el tema.-

En un trabajo científico que poro mucha luz en este problema, J.F. Soeman (20), estudió la cinética de la sacarificación de la madera con SO_4H_2 diluido y a alta temperatura.-

En primer lugar estudió la descomposición de la glucosa al someterla a 100° (en una conc. de 5 % en peso de azúcar) con una sol. de SO_4H_2 al 0,8 %. Al representar gráficamente estos resultados tomando el log. de las concentraciones residuales de azúcar en ordenadas y el tiempo en abscisas, obtuvo rectas, lo que caracteriza el criterio de una reacción de primer orden en que la constante de la reacción es proporcional a las concentraciones de las sustancias reaccionantes $k = \frac{dx}{dt}$. De este modo se pueden calcular las constantes para cada concentración.-

Conocidas las constantes estudió la descomposición de la glucosa en función de la concentración del ácido, llegando a la expresión:

$$\frac{\log k_2 - \log k_1}{\log c_2 - \log c_1} = M$$

en donde M tiene un valor de 1,03 para un intervalo de t° de 170 a 190°. Esto significa un incremento del 103 % en la relación de descomposición con un incremento del 100 % en la conc. del ácido. VARIACION CON LA TEMPERATURA. Representando los log. de las constantes de reacción con las inversas de las t° absolutas se obtuvieron rectas; por lo tanto, esta reacción sigue la ley general de Arrhenius, que da la velocidad de reacción en función de la t° :

$$\log K = \frac{\Delta H_a}{2,303RT} + \text{cte.}$$

El calor de activación (H_a) se calcula multiplicando la pendiente de las rectas por -2.30 SR.-

De acuerdo a la ecuación de Arrhenius, se puede predecir, usando la misma concentración de ácido, la constante de reacción para una temperatura dada conociendo una constante para otra t° .-

Se halló que de 170° a 190° el grado de descomposición de la glucosa aumenta en una proporción de 125 % para un incremento de 10°.-

HIDROLISIS DE LA CELULOSA

En este campo, se estudió el efecto de la concentración del ácido sulfúrico en t° constante.

$$K = (W \cdot C)^M$$

C constante = conc. de SO_4H_2 %

W = cte.

M = tang. de la recta obtenida representando $\log K = (f)$ -
conc SO_4H_2

conc. 10^3 g/l. La ecuación que simultáneamente describe el efecto de la t° y la conc. del ácido es $\log K = \log H + \log Cs - \frac{\Delta H_a}{2.303 \cdot RT}$

De lo expuesto anteriormente, se deduce que la sacarificación de la madera implica dos reacciones consecutivas de primer orden cuyas constantes son de la misma magnitud.

Celulosa $\xrightarrow{k_1}$ azúcar reduct. $\xrightarrow{k_2}$ descomp. de azuc. reductor.

Ninguna de estas reacciones son completas. La cantidad de celulosa presente decrece constantemente. La cantidad de productos de descomposición crece en la misma forma y la cantidad de azúcar neto producido pasa a través de un máximo.-

El tiempo en el cual la producción de azúcar alcanza a un máximo, está dado por $t = \frac{\ln k_2 - \ln k_1}{k_2 - k_1}$

La cantidad neta máxima de azúcares (diferencia entre el azúcar producido y el descompuesto) está dado por la fórmula aproximada $(C_p)_{\max} = \frac{C_0 \cdot k_1}{k_2 - k_1}$

Esta ecuación muestra que el máximo rendimiento de azúcares reductores de la celulosa, crece con el incremento del cociente $\frac{k_1}{k_2}$ que mide la pérdida del poder reductor de la glucosa pues k_1 es grado de hidrólisis de la celulosa

k_2 es grado de descomposición de la glucosa

Estudiando la relación k_1/k_2 a diferentes concentraciones de ácido y temperatura se deduce que empleando mayor t° (190 $^{\circ}$) y mayor concentración de ácido (1,6%) se obtiene un incremento en la hidrólisis de la celulosa antes que en la destrucción de la glucosa.-

Estos resultados están en desacuerdo con lo di-

cho por los primeros investigadores de que 175° era el punto crítico para la sacarificación de la madera.-

Para establecer valores comparativos, sin embargo, habría que tener en cuenta el tamaño de las partículas de madera empleada y otras condiciones físicas que pueden introducir variaciones en los resultados.-

B. PROCESOS CON ACIDO CONCENTRADO

Aparte de las gomas y la hemicelulosa, es desdoblada la celulosa.

Proceso Bergius

Las experiencias de Bichan y Dangevillier perfeccionadas por Willstaetter y Zechmeister habían puesto a punto la técnica de la sacarificación con HCl superconcentrado con consumo elevado de ácido.

Cant. en vol. de HCl 40% por 1 p.de mad.seca	Cant.corresp.en peso de HCl 40%	Az.% del peso de madera a 15° C
1	1,2	21,6
2	2,4	30,0
3	3,6	44,4
4	4,8	54,5
5	6	61,4
6	7,2	66,5
7	8,4	67,2

El proceso fué perfeccionado por Goldschmidt y Hægglund con el sistema por difusión, con el cual volviendo a hacer entrar en el ciclo, ácido exhausto, con pobre poder disolvente, sobre material nuevo, se obtenía al final una concentración más conveniente de azúcar en la solución.-

Bergius, en colaboración con Goldshmidt, ha resuelto desde el punto de vista técnico algunas cuestiones inherentes a la recuperación de la gran cantidad de ácido puesta en juego.

El ataque es llevado a cabo en condiciones normales de temperatura y presión en baterías de difusores.-

La madera de tefiso, en trozos, se introduce en el primer difusor al cual llega el ácido ya rico en azúcar proveniente del segundo difusor. En éste, se encuentra madera que ha cedido parte de la celulosa propia y que a su vez es puesto en contacto con ácido proveniente del tercer difusor.-El último de la batería, es puesto en contacto con ácido fuertemente concentrado, que disuelve la última traza de celulosa. Al estado de aserrín es inconveniente, porque la mayor superficie de contacto presentada por el material en polvo, aumenta la velocidad de reacción recalentando enormemente la masa, con la consiguiente pérdida de azúcares.

La solución final es de 40 % de azúcares reductores y debe ser destilada al vacío para recuperar buena parte del ácido empleado. Para impedir el ataque del metal del concentrador, se mezcla la solución íntimamente con aceite mineral.-

Recientemente se ha recurrido al empleo de materiales especiales cerámicos y acero inoxidable. Se obtiene así soluciones de 60 % de azúcares, conteniendo todavía 3-9 % de ácido. Se ha tratado de concentrar todavía, con sistemas de pulverización en los cuales la solución es pulverizada por una corriente de aire y llevada a sequedad al vacío. Los azúcares reductores quedan al estado sólido con 2 % de HCL. La pérdida de ácido a través de las varias fases del proceso representan cerca del 10 % respecto del azúcar producido. Por cada tonelada se pierden 60 kg de HCL concentrado.-

Según Bergius, de 100 kg de madera seca se obtienen 35 litros de etanol anhidro, 4 kg de ácido acético y 33 kg. de lignina.-

PROCESO GIORDANI-LEONE

Frente al hecho de la realidad del primitivo método de Braconnot, se tornaba imposible debido a las fuertes cantidades de ácido sulfúrico.

Yoshida, demostró que por una parte de madera y 7 partes de ácido al 70 % se obtenían 37 % de azúcares fermentescibles al 70 %.

Dada la dificultad de disminuir la cantidad de ácido dejando inalterada la producción de azúcar, fué imposible encontrar aplicaciones prácticas. Posteriormente Heeglund obtuvo empleando 100 g de madera seca con 100 g de SO_4H_2 , 70 % después de 48 horas de ataque a la temperatura de 18° un rendimiento de 51,8 % en azúcares.-

Teniendo en cuenta el hecho de que la destrucción de los azúcares estudiada por Mozier se refería a los procedentes del complejo de la celulosa contenida en la fibra vegetal y no sólo a la celulosa propiamente dicha, M. Giordani ha sugerido un ciclo de transformación, durante el cual la destrucción de azúcares alcanza un mínimo.-

1º.- Eliminación rápida de la fibra vegetal de todas las hemicelulosas pentosanos, hexosanos, aceites volátiles, taninos, etc. de modo de tener un residuo de lignina y celulosa exclusivamente.-

Este tratamiento, mientras produce una cierta cantidad de azúcares reductores, a expensas de los constituyentes fácilmente hidrolizables, elimina de la fibra leñosa una serie de sustancias nocivas para las sucesivas fases de transformación; permitiendo al mismo tiempo la recuperación de subproductos útiles

como aceites volátiles, furfural, ácido acético, etc.-

2º.- Sacarificación en frío del residuo mediante empastado con SO_4H_2 de concentración superior al 80 %.-

La disminución de peso que el material ha sufrido en la primera lixiviación y la notable contribución del factor mecánico en la fase pre-hidrolítica, permite emplear SO_4H_2 en cantidades inferiores que en los otros métodos análogos.-

3º.- Hidrólisis de las poliosas, tipo dextrina, obtenidas en la pre-hidrólisis.-

4º.- Fermentación del líquido azucarado neutro.-

DETALLES DEL METODO

El material celulósico, sin ningún tratamiento preliminar, se embebe en un autoclave con una solución de SO_4H_2 diluidísima (que proviene de las fases sucesivas del proceso) a 150° durante 30 minutos.-

Los azúcares fácilmente hidrolizables pasan pronto a solución junto a los aceites volátiles, taninos, etc., que se forman siempre en tratamientos similares a expensas de los pentosanos. La solución ácida que sale del autoclave es separada por presión del residuo sólido y pasa a una columna de rectificación donde encuentra el vapor procedente de la descarga del autoclave y se libera así de casi todo el furfural. La cantidad del aldehído en el caso del aserrín de abeto supera los 20 kg por tonelada de material leñoso seco.-

De la columna, sale la solución ácida exhausta conteniendo cerca del 4 % de azúcares reductores, teniendo ~~diversa~~ diversa ~~formen~~ ~~resolubilidad~~, según la naturaleza de la fibra trata-

da; esta solución (A) se utiliza en el curso de la elaboración.-

El residuo sólido de celulosa y lignina después de prensado contiene todavía de 35 a 40 % de solución ácida, pasa al secador para reducir el tenor de H₂O hasta un 8 %.-

La débil acidez de la masa transforma en caliente la celulosa en hidrocélulosa más fácil de atacar por los reactivos. La hidrocélulosa y la lignina representan cerca del 70 % del peso de la fibra de partida y es empastada mediante fuerte presión mecánica con SO₄H₂ de 80 %.-

La relación ácido/madera varía según la naturaleza del material celulósico. La pasta negra diluida en un molino con la solución (A) pasa a la caldera donde con un calentamiento de cerca de 30 minutos se hidrolizan completamente las dextrinas.

Eliminados por filtración la lignina y el SO₄Ca proveniente de la neutralización se obtienen mostos de cerca del 12 % de azúcares reductores. Es posible obtener tal concentración, haciendo volver en ciclo, el líquido privado del furfural proveniente de la lixiviación en autoclave y también el agua de lavado de la lignina y del SO₄Ca.-

La particular preparación del mosto del cual se han eliminado la mayor parte de los productos tóxicos y el empleo de levaduras seleccionadas y habituadas al ambiente dan una fermentación muy activa.-

Por quintal de madera seca se obtiene:

30 lt. de alcohol etílico
2 kg. de furfural
0,2" de ácido acético
30 " de lignina seca

CAPITULO IV
FERMENTACION ALCOHOLICA DE AZUCARES DE MADERA

LEVADURAS

Las levaduras agrupadas a menudo bajo el nombre de Blastomycetes, pertenecen a los Eumycetes, subdivisión de las Talófilas, caracterizada esta última por carecer de clorófila.-

Se pueden separar en:

- a) Familia esporogénica-Endomycetaceae
ó Saccharomycetaceae
- b) Familias no esporogénicas o falsas levaduras. Están representadas por las familias de las
 - Rhodotorulaceae
 - Nectaromycetaceae
 - Torulopsidaceae

Las levaduras verdaderas incluyen 17 géneros y numerosas especies, muchas de las cuales presentan, a su vez, numerosas cepas o tipos con pequeñas diferencias entre sí.-

Industrialmente, el único género de interés, es el saccharomyces, dado que casi todas las levaduras de aplicación técnicas, a él pertenecen.-

CARACTERES MORFOLOGICOS

Las levaduras crecen notablemente en medios azucarados, que contengan además, otras sustancias indispensables. Se presentan de a pares o en grupos de 3 o más células. Son de forma generalmente esférica o elipsoidal; son inmóviles.-

El tamaño varía en forma notable con la especie, tipo de nutrición, edad y otros factores: puede variar de 1 a 5 o más, micrones de diámetro y de 1 a 10 o más, micrones de largo. Están rodeadas de una pared transparente de composición compleja.-

COMPOSICION QUIMICA

La humedad oscila entre 68-83 %. Un ejemplo de composición centesimal de levadura (25) se puede ver en el cuadro siguiente:

<u>COMPOSICION</u>	<u>LEV. FRESCA</u>	<u>LEV. SECA</u>
H ₂ O	68.02	---
Materia nitrog.	13.10	40.98
Materia grasa	0.90	2.80
Celulosa	1.75	5.47
Almidón y análogos	14.10	44.10
Materia orgánica	0.34	1.06
Materia mineral	1.77	5.54
Varios	0.02	0.05

El porcentaje de grasas aumenta notablemente (hasta un 20%) en las células viejas, debido a una acción degenerativa en el protoplasma. La proporción de grasas aumenta en la levadura cuando la fuente nitrogenada es peptona.-

REPRODUCCION

Las levaduras verdaderas se pueden reproducir por brotación, partición o formación de esporas. La esporulación es importante además, por jugar un importante rol en la supervivencia de la levadura, durante cambios adversos del medio ambiente.-

NUTRICION DE LAS LEVADURAS

1º.- Elementos minerales: Se ha comprobado que el Mg, K, S y el PO₄ son elementos indispensables para la vida de las levaduras.

La mezcla de Mayer que da muy buenos resultados consiste en:

PO ₄ H ₂	0.1
SO ₄ Mg	0.1
(PO ₄) ₂ Ca ₃	0.1
H ₂ O destilada	..	100.00
Azúcar	15.00

2º.- Sustancias nitrogenadas: Pueden ser proporcionadas por numerosas fuentes: productos de degradación de las proteínas (peptonas, amino ácidos) urea, sales de amonio, etc.-De estas se usan frecuentemente SO_4^{\ominus} , PO_4^{\ominus} o Cl^{\ominus} . Los nitratos son raramente asimilables por las levaduras.-

3º.- Sustancias hidrocarbonadas. Necesitan de ellas por carecer de clorofila. El carbono se puede proporcionar en forma de azúcares, aldehidos, sales orgánicas, glicerina, etc. En cuanto al azúcar, se debe tener en cuenta que la capacidad de asimilación del mismo por la levadura, difiere mucho de la acción fermentativa que sobre él ejerce.-

FERMENTACION ALCOHOLICA

Cuando se cultiva levadura, en un recipiente, conteniendo una solución azucarada en forma de una capa delgada la cantidad de aire es suficiente para permitirle un vigoroso crecimiento.-

En estas circunstancias, descompone el azúcar usando parte para mantener el protoplasma o preparar nuevas sustancias y transformando el resto por oxidación en CO_2 y H_2O . En una palabra, actúa como un microorganismo aerobio.-

Los resultados son diferentes cuando se inocula en un recipiente casi completamente lleno con solución azucarada y al cual el aire no tenga acceso. La levadura crece en el fondo y encuentra un pobre aprovisionamiento, de O_2 .-

En este caso, la levadura utiliza muy poco azúcar para mantenerse a sí misma y apenas se multiplica. El resto del azúcar es transformado en EtOH y CO_2 por las enzimas.-

En la vida anaerobia, las levaduras no están en condiciones de asegurar la energía que necesitan por oxida-

ción, por ello se produce el cambio enzimático de azúcar a EtOH y CO₂. Se concibe fácilmente que se origine mucha menos energía por este procedimiento, que por oxidación. La energía así obtenida se emplea en formar una pequeña cantidad de protoplasma nuevo. La transformación de azúcar en EtOH resulta así considerable para un pequeño crecimiento de las levaduras.-

Pasteur, trabajando en condiciones aerobias (24) obtuvo al cabo de 24 horas, 24 mg. de células de levaduras, con un consumo de 98 mg de azúcar, no encontrando siquiera trazas de EtOH en el medio.-

En condiciones anaerobias por cada 10 g de azúcar descompuesto obtenía sólo 0.49 g de células de levaduras.-

La fermentación, sin embargo, no tiene lugar en ausencia total de oxígeno, pues éste parece tener una acción benéfica en la actividad celular y en la secreción de las enzimas.-

AZUCARES FERMENTESCIBLES

Fischer y Thierfelder establecieron que sólo son fermentescibles los azúcares cuyo número de átomos de C sea múltiplo de 3.-

Las series comienzan con la glicerina (C₃H₆O₃) tanto las tetrosas como las pentosas no son fermentescibles por levaduras. Las hexosas lo son en grado sumo. Lo mismo las nonosas, una de ellas la manonosa (C₉H₁₈O₉) es tan fácilmente fermentescible por las levaduras, como la glucosa. Esta regla parece ser bastante general, aunque existen excepciones a la misma, como ser, el *Saccharomyces thermantitonicans* que fermenta la arabinosa y xilosa, etc.-

Los azúcares con C₆, C₁₂ y C₁₈ no son fer-

mentescibles en el mismo grado, y de las 9 aldohexosas conocidas, sólo son fermentescibles la d-glucosa, la d-manosa y la d-galactosa, ésta última en menor grado que las primeras.-

Según Fischer, existe una relación entre el poder fermentativo y la estructura de la molécula.-

PRODUCTOS OBTENIDOS

De 105.65 g de glucosa que se sometieron a la fermentación, se obtuvieron:

EtOH.....	51.11
CO ₂	49.42
Ac.succin...	0.673
Glicerina...	3.40

Algunos resultan de la descomposición de los azúcares y otros de las excreciones de las células.-

El ácido succínico está conectada con el metabolismo nitrogenado.-

.....000.....

FERMENTACION DE AZUCAR DE MADERA

La fermentación de los licores azucarados, obtenidos por hidrólisis de las maderas, ofrece dificultades excepcionales, debido a la severidad de las condiciones de hidrólisis, que determina la producción de sustancias inhibidoras de la fermentación. A ello se debe sumar la presencia en la solución azucarada de componentes secundarios de las maderas, tales como (12) taninos, resinas, aceites volátiles, furfural, fenol, que dificultan la transformación de los azúcares en EtOH por la acción tóxica ejercida sobre las levaduras. La magnitud de la toxicidad ejercida por estas sustancias sobre 100 ml de solución se ve en el siguiente cuadro:

<u>SUBSTANCIA</u>	<u>CANT. EN GR QUE DETIENE LA FERMENTACION</u>
Mentol	0.0096
Borneol	0.0136
Pineno	0.0085
Pirogalol	0.3700
Floroglucina	1.3600
Acido gálico	0.2300
Tanino	0.0250
Furfural	0.0740
Oximetilfurfurol	0.2606

Afortunadamente, muchas de estas sustancias son arrastrables por vapor (29) pero, con todo, para una fermentación eficiente se requiere un pretratamiento extenso del hidrolizado, que difiere según los trabajos consultados (30-31-32).-

En general, se procede con el hidrolizado, en los siguientes pasos .-

- 1º.- Neutralización hasta pH 4,5-5
- 2º.- Clarificación o detoxificación usualmente por calentamiento del hidrolizado con SO_3Na_2 .-
- 3º.- Dilución del hidrolizado hasta una concentración fermentable de azúcares (lo que al mismo tiempo, decrece la concentración de sustancias tóxicas).-

4º.- Adición de sales de P y N en cantidades apropiadas para la producción de células.-

AGENTE DESINTOXICANTE

Generalmente se usa SO_3Na_2 al 0.05 %, pero con resultados dudosos. En realidad, lo que hace falta es un reductor que corrija el desfavorable potencial de oxido-reducción, causando de un pobre poder fermentescible. Resultados análogos se consiguen con el calor que produce sustancias reductoras por caramelización.-

CALENTAMIENTO

Además de lo expuesto más arriba es necesario para evitar contaminaciones. Puede utilizarse:

- a) Ebullición a llama directa durante 1h
- b) Autoclave a 15 libras durante 15h
- c) Introducción de vapor vivo al mosto neutralizado.-

Los tratamientos con calor hechos a diferentes pH no producen diferencias apreciables. Hay mayor destrucción de azúcar calentando a pH elevado

CONCENTRACION DE AZUCARES

Tiene importancia por la concentración correspondiente de tóxicos, se observó que la eficiencia es mayor en soluciones diluídas.-

ADSORCION

Se suele usar C activado o lignina siendo su comportamiento análogo, aunque la norita tiene un mayor poder absorbente por unidad de peso. La concentración óptima es de 1 % de norita.-

CAPITULO V ANALISIS DE MADERAS

DOSAJE DE LA CELULOSA

La separación, purificación y dosaje de la celulosa, ha sido objeto de múltiples trabajos, de los cuales han surgido numerosos métodos, que difieren entre sí, ya sea por la base misma, como por los detalles de las condiciones de aplicación.-

Las diferencias entre los métodos, así como en los resultados obtenidos con los mismos, se debe en su mayor parte a la falta de una definición precisa del término celulosa (32). Lo que se determina con el nombre de celulosa, no es más que el residuo final de la acción de diversos agentes químicos, que se utilizan para eliminar, de la materia prima considerada, las sustancias extrañas que acompañan a la celulosa, especialmente otros polisacaridos y lignina.-

El residuo obtenido puede variar notablemente con la naturaleza del agente, empleado, así como por el modo de aplicación del mismo. Sieber ha clasificado los métodos existentes de determinación de celulosa, en tres partes o grupos: 1) Aquéllos cuya determinación responde esencialmente a fines industriales.- 2º) Los que determinan lo que se denomina la celulosa propiamente dicha.- 3º) Los que determinan el conjunto de hidratos de carbono, eliminando únicamente la lignina

El grupo 2 engloba todos los métodos que tienden a aislar con base científica, la celulosa verdadera, caracterizable tanto por su constitución como por sus propiedades químicas y fisicoquímicas. Entre los métodos que se recomiendan como sa-

tisfactorios, figuran los de Cross y Bevan y las técnicas de cloruración en general; los de Kurschner y Hofer que emplean para el ataque, ácido nítrico concentrado y alcohol y el de Norman y Jenkins, de oxidación en solución por el hipoclorito y el sulfito de sodio.

Estas determinaciones se consideran exactas a menos de una ulterior determinación del grado de polimerización por el método de Staudinger que debe dar cifras oscilantes entre 1.300 y 1.500.-

De los tres métodos arriba mencionados con el de Norman y Jenkins, se obtienen resultados intermedios. Otra ventaja de éste método, es el hecho de que no requiere el empleo de aparatos especialmente diseñados.-

DOSAJE DE PENTOSANOS

Los únicos métodos utilizados en la práctica están basados en la medida de la cantidad de furfurool producido por ataque ácido de los pentosanos. Los pentosanos son hidrolizados a pentosas que son transformadas en furfurool. Las dos operaciones se efectúan simultáneamente en el mismo aparato. El furfurool recogido por destilación es entonces dosado por métodos apropiados.-

La transformación parece ser influenciada por la estructura del h. de carbono, la velocidad de transformación debido a éso, es distinta para la xilosa y la arabinosa.-

Otras limitaciones del método son las siguientes (36) en síntesis:

1ª.-El furfural se forma también en estas condiciones a partir de sustancias que no respondan a las características de los pentosanos.-

2ª.-Cuando se hierve con ClH el furfural en presencia de taninos o lignina. forma productos de condensación.

3º.-El furfural formado es parcialmente descom-
puesto durante la destilación.-

DOSAJE DEL FURFURAL CON FLOROGLUCINA

La floroglucina fué utilizada por primera vez
como indicador colorimétrico y más tarde Counciler la adoptó para el
dosaje gravimétrico.-

Se combina con el furfural para dar un precipi-
tado pardo verdoso mal definido como furfurol-floroglúcido.



Este precipitado es, además, fuertemente higros-
cópico y tiende a oxidarse al aire cuando se lo calienta a 100º. Pa-
ra evitar toda oxidación se recomienda que el precipitado esté
constantemente cubierto de líquido. Concretando, se puede decir que,
a pesar de ser muy usado el método de la floroglucina, ofrece
varios inconvenientes:

1º.-Por su carácter empírico y la poca certeza
acerca de la composición del ppdo., se exige que la relación aldehi-
do-floroglucina, no varíe más que dentro de límites muy estrechos.-

2º.-Por las precauciones particulares que exige
debido a la solubilidad del ppdo. y a su oxidabilidad.-

3º.-Por la ppción. de compuestos extraños.-

.....000.....

PART
EXPERIMENTAL

CAPITULO VI
INTRODUCCIÓN Y PARTE ANALITICA

INTRODUCCION

Se ha descrito con cierto detalle el sauce álamo y el híbrido A.M.; los que se han juzgado son de mayor interés actual y especialmente futuro en lo que respecta a su desdoblamiento hidrolítico. Son muestras proporcionadas por la Dirección Forestal, las que han servido para gran parte del desarrollo de la fase experimental de este trabajo que ha de describirse más adelante.-

Con el estudio de la hidrólisis sulfúrica y fermentación efectuado, se ha pretendido, más que conocer el comportamiento particular de las maderas mencionadas, estudiar en la medida que las experiencias efectuadas en escala de laboratorio lo permitan, la sacarificación en sí y algunos de los múltiples problemas adyacentes que se presentan, en éste interesante exponente de los vatos alcances de la industria química.-

Se supone con justo motivo, que la producción de alcohol de madera en la Argentina (animada por una dinámica y creciente industrialización), ha de ser bien pronto una realidad, por las necesidades ~~crecientes~~ en las industrias de los solventes, lacas, barnices y por su gran porvenir como carburante (24) unida al costo de la materia prima empleada 4 o 5 veces inferior al del maíz.-

ELECCION DEL METODO HIDROLITICO

De los métodos hidrolíticos expuestos con cierto detalle, se eligió para realizar la parte experimental de este trabajo, el método con SO_4H_2 concentrado.-

Esta elección se basa en las siguientes venta-

jas que ofrece con respecto a los demás citados:

- 1º. Un consumo muy bajo de vapor
- 2º. Plantas de poca complejidad y elasticidad en la elección de los materiales de construcción (desventaja Bergius)
- 3º. Altos rendimientos de alcohol, en especial respecto al método Scholler.-
- 4º. Costo del SO_4H_2 , varias veces inferior al del HCl (máxime si es concentrado como el utilizado en el método Bergius)

Desventajas.- El más grave y principal inconveniente del método es la cantidad de SO_4H_2 utilizada.-

En el proceso Giordani-Leone se disminuye esta cantidad efectuando la hidrólisis en dos etapas, con el consiguiente aumento de la cantidad de vapor empleada. Debido a ello y al volumen de SO_4H_2 usado, a pesar de todo, el éxito de la introducción en nuestro país de este método, sería problemático.-

Esto se solucionaría con una recuperación eficiente del SO_4H_2 , pero en tal caso, resultaría atractivo abordar la hidrólisis directa con SO_4H_2 concentrado, por su mayor simplicidad.

PLAN DE TRABAJO.- Después de realizarse las determinaciones de celulosa y pentosanos de las muestras utilizadas y elegido el método de dosaje de azúcares reductores, se realizaron experiencias determinativas de las condiciones necesarias para obtener un rendimiento óptimo industrial en azúcares reductores en la hidrólisis en una etapa y se analizaron los factores que influyen primordialmente en la misma.-

Se procedió luego a estudiar el valor fermentativo de los mostos obtenidos en estas condiciones y problemas afines

Se reprodujo luego, en pequeña escala (se usaron 200 gramos de madera en cada experiencia) el "modus operandi" de M. Giordani, se fermentaron los mostos obtenidos en estas condiciones y se compararon los resultados obtenidos en las dos formas.-

Abordóse luego el estudio de la recuperación del ácido sulfúrico. Por último se probó la eficiencia del bagazo como materia prima.-

Durante parte de estos trabajos se utilizó una muestra de álamos A.M. estacionada durante tres años y luego aserrín procedente de sauce álamo.-

Las diferencias en cuanto a rendimiento de azúcares reductores observadas entre las dos variedades fueron de menor magnitud que el error experimental¹

.....000.....

PARTE ANALITICADOSAJE DE LA CELULOSA

Para obtener una referencia directa y una base para juzgar la cantidad de azúcares reductores obtenidos por hidrólisis, se ha determinado la cantidad de celulosa existente en el aserrín de sauce álamo utilizado.-

Para ello se pulverizó el material en un molino y pasó a través de un tamiz de 60 mallas. Se tomó una parte del mismo y se extrajo a reflujo con una mezcla de alcohol-benceno durante dos horas. Se aplicó a continuación el método de Norman y Jenkins.-

TECNICA

Unos dos gramos de la muestra (13)(loc.cit) se sumergen en una solución neutra de SO_3Na_2 al 3 % y calienta a ebullición.-

Se filtra y pasa la madera a un vaso, agregando 100 ml. de H_2O y 5 ml. de ClONa (15 % de Cl_2 útil) dejando la suspensión por 10 minutos. Sepárase el residuo que se pasa a un vaso llevando a 50 ml. con agua.-

Se agregan 50 ml. de SO_3Na_2 al 6 % y se hierve por 20 minutos.-

Después de filtrar se repite el tratamiento con ClONa y luego con sulfito con el mismo tiempo de ebullición.-

El material se suspende ahora en 100 ml. de agua y agrega 5 ml. de solución de ClONa (3 % de Cl_2 útil) conjuntamente con 2 ml. de SO_4H_2 al 20 %.-

Se desprende Cl_2 cuya acción se hace durar por 10 minutos. Se filtra y se lava.-

El sólido se lleva a 50 ml. con agua y vuelve a tratar con sulfito como antes.

Si se obtiene intenso color púrpura que indica presencia de lignina, se continúan los tratamientos con ClONa en medio ácido hasta reacción negativa. Luego se lava y seca.-

Se necesitaron seis tratamientos hasta reacción negativa de lignina.-

DOSAJE DE PENTOSANOS-PARTE EXPERIMENTAL

El dosaje comprende dos etapas; en la 1ª se hidroliza la pentosana a pentosa y en medio clorhídrico se destila el furfural que se va formando.-

En la 2a. etapa se dosa el furfural destilado por gravimetría.-

1ª.- Destilación. Se ha adoptado universalmente para la transformación del furfural el uso de ClH al 12% (densidad = 1,06).-

Se han estudiado variaciones en la técnica de la destilación y se adoptó la recomendada por la U.S.Forest Products Laboratory (13).-

Se colocan dos gramos de muestra secada en estufa extraída con EtOH-C₆H₆ en un balón de 300 ml. provisto de embudo de decantación y conectado a un refrigerante.-

En el balón se colocan un trocillo de parafina y unas perlas de vidrio agregando luego 100 ml. de ClH al 12 % (d = 1,06).-

Es importante la pureza del clorhídrico porque la presencia de NO₃H, NO₂, NO₃ o Cl₂Sn disminuye la producción de

Se destila a una velocidad de 30 ml. en 10 minutos, haciendo pasar el destilado por un pequeño filtro antes de recogerlo en el receptor (usualmente graduado). Tan pronto como pasan 30 ml. de destilado, se agregan 30 ml. de ClH al 10 %. Se prosigue hasta recoger 360 ml. de destilado.-

Conviene que los aparatos se usen uniones de vidrio esmerilado para evitar errores provenientes de los productos volátiles del corcho y la goma.-

Se puede determinar el punto final de la destilación cuando una gota del destilado sobre papel de ClH de anilina, no da coloración rosa.-

2º. Determinación de furfural. Conjuntamente con el furfural se obtiene, aunque en menor proporción (1-2 %), hidroximetilfurfural, proveniente de las hexosas y metil furfural de la metil pentosas.-

El error que producen es pequeño porque su formación es lenta en las condiciones de la destilación y el primero se transforma en ácido levulínico.-

METODO DE LA FLOROGLUCINA

Al destilado se agrega 40 ml. de solución de floroglucina (11 gr en 1.500 ml. de ClH al 12 %) preparado una semana antes para favorecer la precipitación de otras estancias.-

Se deja estar 16 horas para que precipite el compuesto; se ensaya el líquido con papel de ClH de anilina para ver si la precipitación es total. En caso negativo se adiciona más reactivo. Se filtra por Gooch con asbesto y lava con 150 ml. de agua fría. Se seca a 105º por dos horas y media, se enfría en pasafiltro

Los gramos de pentosanos contenidos en la cantidad a pesada, están dados por la siguiente fórmula:

$$G = (a + 0.0052) 0.8824$$

SAUCE ALAMO

RESULTADOS

	% sobre muestra seca	% sobre muestra
Celulosa	54.92	48.61
Pentosanos	19.20	17.00
Extracto EtOH-C ₆ H ₆	2.21	1.97
Humedad		11.19

.....000.....

DOSAJE DE AZUCARES REDUCTORES

Para dosar los azúcares reductores resultantes de la acción del SO_4H_2 sobre las maderas, se ha procurado emplear un método que reuniera condiciones apropiadas de rapidez y de exactitud debido al considerable número de determinaciones que era necesario realizar.-

Se ha creído conveniente utilizar para ello, un método volumétrico basado en la reducción de las sales cúpricas contenidas en el reactivo de Fehling.-

En las primeras etapas de esta tesis se han usado dos métodos con simultaneidad:

- 1) Fehling-Causse-Bonnans.
- 2) Lane-Eynon

El reactivo de F.C.B. usado y la técnica seguida en un principio han sido idénticas a la standarización para la determinación de azúcares reductores en vinos:

"En un Erlenmeyer de 250 ml. se colocan 15 ml. de reactivo de F.C.B. y 50 ml. de H_2O .-"

"Calíntese y cuando la solución comienza a hervir, viértase, por medio de una bureta, gota a gota, el líquido a titular cuidando de no interrumpir la ebullición. Cuando el reactivo toma una coloración verdosa, se agregan tres gotas de azul de metileno (solución acuosa al 1 %) como indicador y se continúa agregando la solución a titular hasta desaparición del color azul."

El título del reactivo se obtiene determinando la cantidad gastada con una solución valorada de glucosa.-

El azul de metileno se usa porque no presenta ~~las desventajas de indicadores externos de sulfocianuro o ferrocianuro~~

nuro, los cuales, durante la determinación, obligan a la interrupción de la ebullición con la consiguiente reoxidación del Cu_2O . Además presenta (36) un potencial de óxido-reducción apropiado para la titulación de azúcares reductores; el azul de metileno sólo es decolorado por el azúcar, en ausencia de sales de Cu.-

Haciendo determinaciones comparativas con ambos métodos, se encontró que si bien el F.C.B. era menos sensible a las variaciones de pH que el Lane y Eynon, daba, en general, resultados más altos y menos concordantes en la valoración de azúcares de madera.-

Lo primero fué previsto por Bonnans (37) que aplicó un factor de corrección, dependiente en forma notable de la duración del tiempo de la operación, como se vé claramente en algunos valores extraídos de tablas.-

<u>DURACION DE LA OPERACION</u>	<u>FACTOR A EMPLEAR</u>
1' a 1'10''	0,88
1'10'' a 1'20''	0,87
1'50 a 2'	0,85
2'30'' a 2'45''	0,80
3'30'' a 4'	0,76
4'30'' a 5'	0,74

Todo ello, sumado a la desventaja de no contar con factores para soluciones de distinta concentración de azúcares o en su defecto, de valores tabulados, para conocer la correlación exacta entre el volumen de solución gastada y el número de miligramos de azúcar contenido, ha decido a seguir con el método de Lane y Eynon (38).-

TECNICA } LANE Y EYNON

La solución de Fehling empleada es la conocida

como modificación de Soxhlet y se prepara mezclando iguales volúmenes de dos soluciones :A y B.-

A. 34.639 gr de $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ puro y cristalizado son disueltos en H_2O destilada y llevado a 500 ml.-

B.-173 gr de sal de Rochelle y 50 gr de HONa son disueltos en H_2O destilada y llevados a 500 ml.-

El indicador es una solución de azul de metileno en H_2O al 1 %.-

TITULACION PRELIMINAR

Prepárese una solución de muestra de una concentración tal que el peso del azúcar contenido en 100 ml. se encuentre comprendido dentro de los límites de la tabla.-

En un matríz de 300 o 400 ml. de capacidad, pipetee 5 o 12.5 ml. de c/u de la sol. A y B de Fehling-Soxhlet, añádansele desde una bureta 15 ml. de la solución de azúcar y sin hacer dilución alguna, caliéntese todo hasta ebullición.-

Si al cabo de 15" de ebullición se viera que el Cu se encuentra casi totalmente reducido, lo cual lo indicaría la suspensión de color rojo brillante de óxido cuproso, se agregan unas pocas gotas de azul de metileno y se continúa la ebullición 1' o 2' y luego se añaden cantidades sucesivas de 1 ml. (o menos) de la solución de azúcar, hirviendo durante diez segundos entre adición y adición, hasta que el color haya desaparecido por completo.-

Si luego del primer agregado de 15 ml. y de los 15" de ebullición, queda aún una cantidad grande de Cu sin reducir, se añaden 10 ml. de la solución de azúcar y se hierve durante 15", regulando la adición y el hervido hasta que se vea próximo el pun-

to final; luego se agrega el indicador, se hierve durante uno o dos minutos y se concluye la titulación con cantidades pequeñas, como se hiciera anteriormente.-

El indicador se echa hacia el punto final, por lo que retiene todo su color hasta que el punto es alcanzado, y esto permite al operador no preocuparse si la titulación es lenta.-

TITULACION FINAL

A las mismas cantidades de solución A y B, se les añade el volumen de la solución de azúcar usado en la titulación preliminar, menos 1 ml. Caliéntese hasta ebullición sobre una tela metálica y continúese moderadamente la misma, durante 2'.-

Luego, mientras el líquido esté todavía en ebullición, añádansese 3 a 5 gotas de indicador, y complétese la titulación, continuando la ebullición sin interrupción hasta un total de 3'.-

MODIFICACION DE JACKSON. (Para muestras problema)

Si se desconociera la concentración aproximada en azúcar de la muestra, se añaden 15 ml. de la solución de azúcar a 5 o 12, 5 ml. de cada una de las soluciones A y B.-

Se calienta todo hasta ebullición sobre una tela metálica y se hierve durante 15". Enseguida, se añaden rápidamente cantidades adicionales de solución de azúcar hasta que el líquido sólo presente un débil color azul. Luego, se agregan 2 - 5 gotas de azul de metileno y se completa la titulación.-

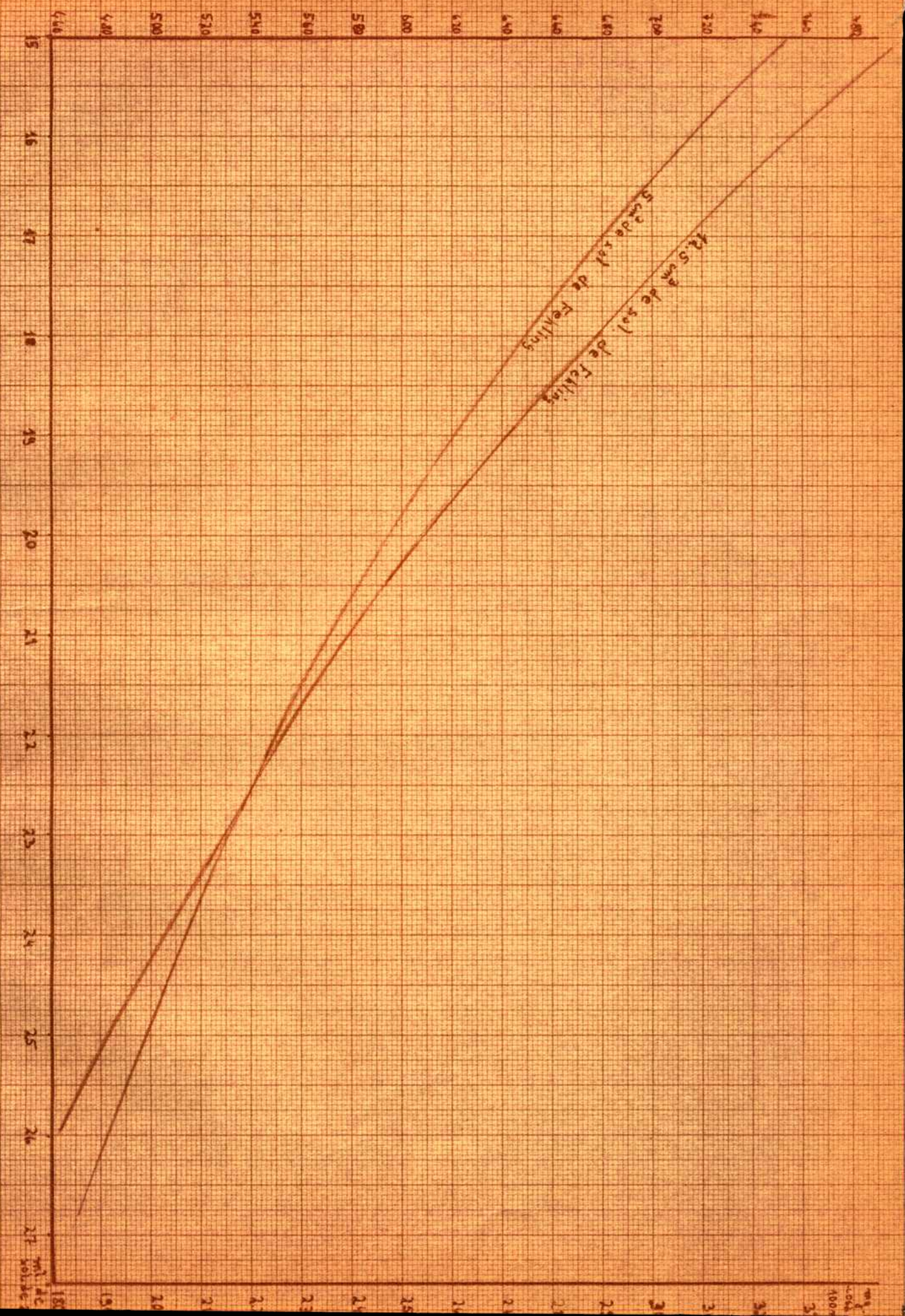
CALCULOS

Los cálculos se pueden simplificar construyendo un gráfico en el que los títulos de Lane y Eynon (ver Tabla A) se

ponen en función de los miligramos de glucosa en 100 ml. de solución, obteniéndose mediante esta interpolación mayor exactitud (39).

TABLA A.-

ml.de sol.de azúcar gastados	Para 10000 ml.de sol. de Fehling	Para 25 ml.de solución de Fehling
	mg.de glucosa por 100 ml.	mg.de glucosa por 100 ml.
15	327	801
16	307	751
17	289	707
18	274	668
19	260	633
20	247,4	601,5
21	235,8	572,0
22	235,5	547,9
23	216,1	523,6
24	207,4	501,9
25	199,3	482,0
26	191,8	463,7
27	184,9	446,8
28	178,5	431,1
29	172,5	416,4
30	167,0	402,7
31	161,8	389,7
32	156,9	377,6
33	152,4	366,3
34	148,0	355,6
35	143,9	345,6
36	140,0	336,3
37	136,4	327,4
38	132,9	318,8
39	129,6	310,7
40	126,5	303,1
41	123,6	295,9
42	120,8	289,0
43	118,1	282,4
44	115,5	276,1
45	113,0	270,1
46	110,6	264,3
47	108,4	258,8
48	106,2	253,5
49	104,1	248,4
50	102,2	243,6



CAPITULO VII
HIDROLISIS SULFURICA EN UNA ETAPA

Una vez fundamentada la elección del método de hidrolisis con SO_4H_2 concentrado, se comenzaron los trabajos experimentales en el sentido de establecer los valores industrialmente óptimos de las variables que intervienen en el proceso.

TECNICA ADOPTADA- Se toman 5, 10 o 15 g. de aserrin cuya humedad se determina previamente sometiendo durante 6 horas a una temperatura de 105° y se le agrega la cantidad de SO_4H_2 deseada.

Usando grandes excesos de SO_4H_2 se obtiene mediante simple agitación, una homogeneización rápida y satisfactoria, con ataque integral de la madera.

Con cantidades más reducidas, el ataque completo es difícil de obtener, no siendo suficiente la agitación. En éste caso se opta por mezclar el aserrin con el SO_4H_2 , en un mortero de porcelana y amasar vigorosamente, hasta obtener una masa plástica de color negruzco, que se transfiere a un Erlenmeyer

Como la transferencia total es difícil de obtener, se trabaja con cantidades mayores de muestra y se lava el mortero arrastrando las partículas que hayan quedado, con el H_2O en que se ha de efectuar la dilución posterior.

Al cabo de un tiempo fijado de prehidrólisis, se diluye la masa de manera de obtener una concentración también determinada de SO_4H_2

Se deslía convenientemente y se somete a una agitación intensa durante 15', al cabo de los cuales, se calienta a ebullición con un refrigerante a reflujo durante 5

Se deja enfriar, se decanta y filtra, lavando varias veces con H_2O . Cada lavado es seguido de una agitación durante varios minutos y se separa de esta manera la lignina.-

Se neutraliza con CO_3Na_2 y se lleva a volumen. Se toma una parte alícuota haciendo una nueva dilución, si es necesario, para tener una solución con un título en azúcares que esté comprendido en la tabla de Lane y Eynon.-

Se hace entonces, una titulación preliminar con la modificación de Jackson, efectuándose luego, las titulaciones finales con la técnica ya descripta.-

VARIABLES

Adoptando dicha técnica se estudiaron las siguientes variables del proceso hidrolítico en una única etapa:

- 1º.- Relación SO_4H_2 madera seca.
- 2º.- Concentración de SO_4H_2 para la prehidrólisis.
- 3º.- Dilución para la hidrólisis
- 4º.- Tiempo de hidrólisis
- 5º.- Tiempo de prehidrólisis

Como punto de partida, se han tomado los trabajos de Ost y Wilkening en celulosa (4)(loc.cit.) que han obtenido los mejores rendimientos, en azúcares reductores.-

1º.-RELACION SO_4H_2 /MADERA SECA

Introducción

Es este un problema fundamental, sobre el cual, sin embargo, hay pareceres contradictorios entre los investigadores que han trabajado en el tema.-

Los autores más arriba mencionados tratan una parte de celulosa con 16 veces su peso en SO_4H_2 . Esto significa (35) durante el calentamiento, un consumo de 40.000 KC o sea, 800 kg de carbón por quintal de glucosa obtenida.- //

Otros autores usan una relación más conveniente: Vorkaelius emplea 7 de ácido por 1 de madera. Classen trata 1,75 por 1 de madera y Arnould 110 de SO_4H_2 por 100 de madera.-

P. Leone también ha trabajado sobre ello pero con celulosa pura.-

EXPERIENCIAS REALIZADAS

En este trabajo, después de reproducir los rendimientos de Ost y Wilkening trabajando con algodón, se sometió al mismo tratamiento, aserrín procedente de las maderas utilizadas, sauce álamo y A.M., que previamente para obtener resultados comparables, se tamizó a través de una red de 10 mallas obteniéndose de esta manera un tamaño análogo al aserrín procedente de los desechos industriales.-

Se fué estudiando luego (empleando ácido de 72 %) la variación del rendimiento en azúcares con el cociente SO_4H_2 /madera seca.-

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

A) El rendimiento máximo, 67,5 %, se obtuvo con un cociente de 7,6 y durante un período de prehidrólisis de tres horas (Tabla II).-

B) Para menores cantidades de SO_4H_2 el rendimiento aumentaba notablemente con el tiempo.-

Cociente sulfúrico/n.s.	= 1,13	(1 h.prehid. : 34 %
		(3 h.prehid. : 48 "
		(16 h.prehid. : 55 "

Con la técnica utilizada, no es ventajoso utilizar un cociente sulfúrico/n.s. menor que 1,13.-

C) Se observó que las curvas obtenidas tomando

- T A B L A I -

Nº	aserrín húmedo utiliza do en gramos	concen tración de SO ₄ H ₂ % en vol	dilu- ción de hi dról. SO ₄ H ₂ %	Tiempo de hidró- lisis horas	Tiempo de prehi- dról. horas	Rela- ción SO ₄ H ₂ / madera seca	Prome- dio de las ti- tulacio nes	mg de azúca res reduc. 100 ml	% azú cares red.en mader. seca
1	4	72	3	5	1	7,6	22,45	221	63,5
2	4	72	3	5	1	7,6	22,75	219	63
3	4	72	3	5	1	7,6	21,9	227	65
4	4	72	3	5	1	3,8	23,2	214	61,5
5	4	72	3	5	1	3,8	23,5	212	61
6	4	72	3	5	1	2,26	23,1	215	61,8
7	4	72	3	5	1	2,26	23,75	210	60,5
8	4	72	3	5	1	2,26	23,2	214	61,5
9	4	72	3	5	1	1,49	24,5	204	58,8
10	4	72	3	5	1	1,49	24,5	204	58,8
11	4	72	3	5	1	1,49	23,9	208	59,8
12	15	72	3	5	1	1,13	27,1	446 ')	34,6
13	15	72	3	5	1	1,13	27,4	439 ')	34
14	15	72	3	5	1	1,13	27,9	432 ')	33,5
') Titulaciones efectuadas con 12,5 ml de solución de Lane y Eynon.-									

T A B L A II

nº	ase- rrín util. en gr.	conc. de SO ₄ H ₂ en vol.	diluc. de hi- dról. % SO ₄ H ₂	tiem- po de hidró- lisis horas	tiempo de pre- hidró- lisis	relac. SO ₄ H ₂ / madera seca	prome- dio de las titula- ciones	mg de azúc. red. en 100 ml	% de azuc. reduc. en m. seca
1	4	72	3	5	3	15,2	22	226	64,8
2	4	72	3	5	3	15,2	22,45	221	63,5
3	4	72	3	5	3	7,6	21,00	237	67,5
4	4	72	3	5	3	7,6	21,55	230	66,2
5	4	72	3	5	3	7,6	21,4	232	66,7
6	4	72	3	5	3	3,8	21,7	229	66
7	4	72	3	5	3	3,8	21,4	232	66,5
8	4	72	3	5	3	3,8	21,8	228	65
9	4	72	3	5	3	2,26	22,65	220	63
10	4	72	3	5	3	2,26	23,1	215	61,5
11	4	72	3	5	3	2,26	22,8	218	62,5
12	4	72	3	5	3	1,49	23,7	210	60,5
13	4	72	3	5	3	1,49	23,7	210	60,5
14	15	72	3	5	3	1,13	19,55	618	48
15	15	72	3	5	3	1,13	19,0	634	49
16	15	72	3	5	3	1,13	19,5	620	48

1) - Titulaciones efectuadas con 12,5 ml de cada una de las soluciones de Lane y Evnon.-

T A B L A III

nº	ase- rrín util. en gramos	conc. de SO ₄ H ₂ % en vol	diluc. de hi- dróli- sis % SO ₄ H ₂	tiempo de hi- dról. horas	tiem- po de prehi- dróli- sis	rela- ción SO ₄ H ₂ made- ra s.	prome- dio de las ti- tulacio- nes	mg de azúca- res re- duct. 100 ml	% de azúca- res red.en mad.s.
1	4	72	3	5	16	7,6	26,95	185	53,3
2	4	72	3	5	16	7,6	28,1	178	51,2
3	7,5	72	3	5	16	7,6	33,9	353	54,5
4	4	72	3	5	16	3,8	22,75	219	62,7
5	4	72	3	5	16	3,8	23,1	215	61,8
6	4	72	3	5	16	3,8	23,75	210	60,5
7	15	72	3	5	16	1,49	15,4	778	60,3
8	15	72	3	5	16	1,49	15,3	782	60,5
9	15	72	3	5	16	1,49	15,5	776	60
10	15	72	3	5	16	1,13	17,1	704	54,5
11	15	72	3	5	16	1,13	16,5	732	56,7
12	15	72	3	5	16	1,13	17	710	55
13	15	72	3	5	16	1,00	20,95	574	44,4
14	15	72	3	5	16	1,00	21,4	564	43,5
15	15	72	3	5	16	1,00	21	573	44,2

*) - Titulaciones efectuadas con 12,5 ml de cada uno de las soluciones de Lane y Lane y Eynon.-

GRAFICO N° I

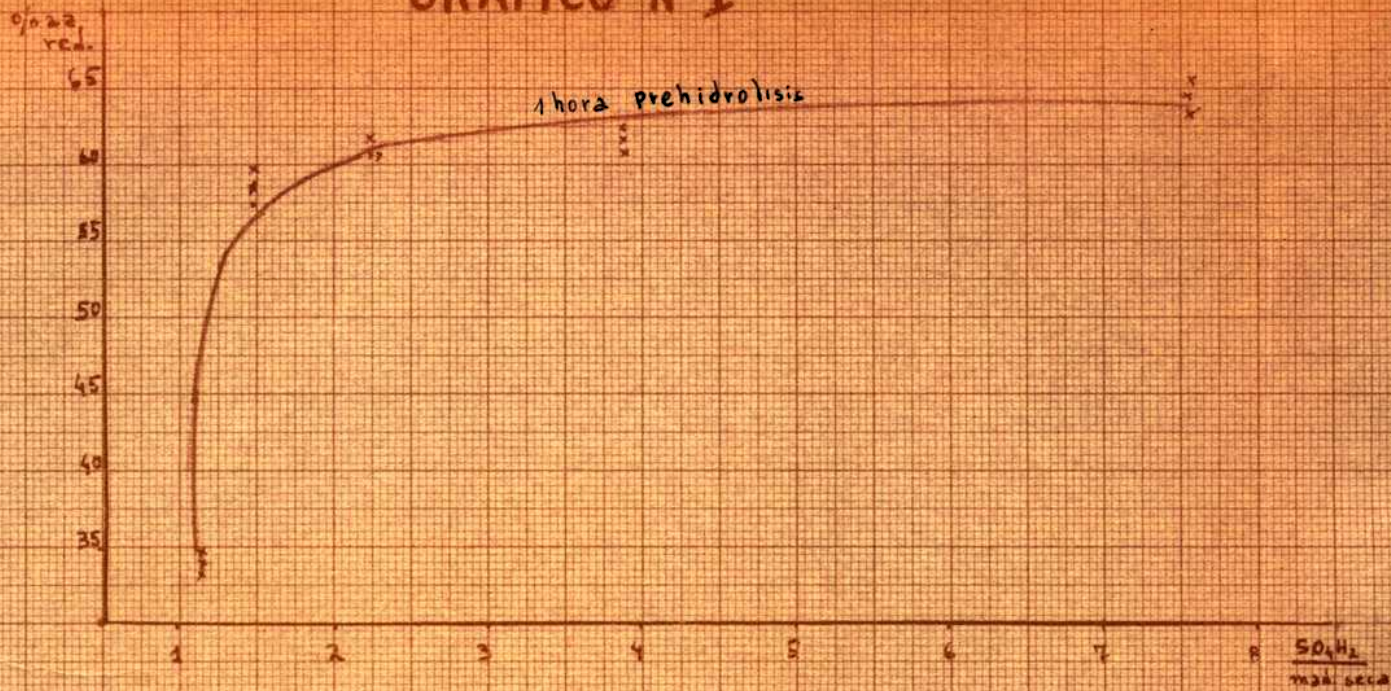


GRAFICO N° II

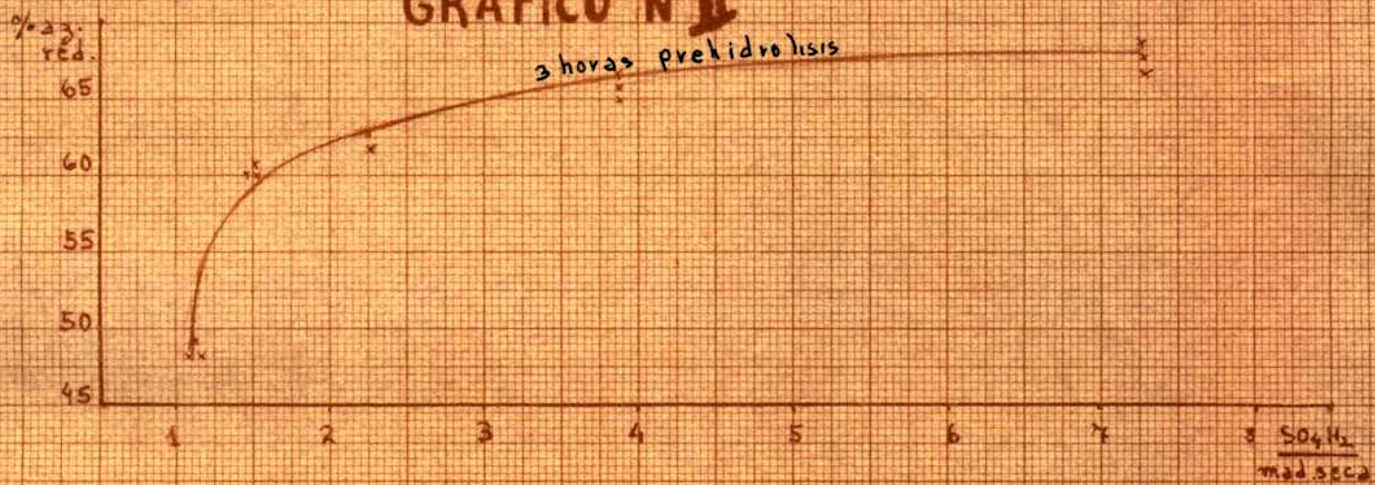
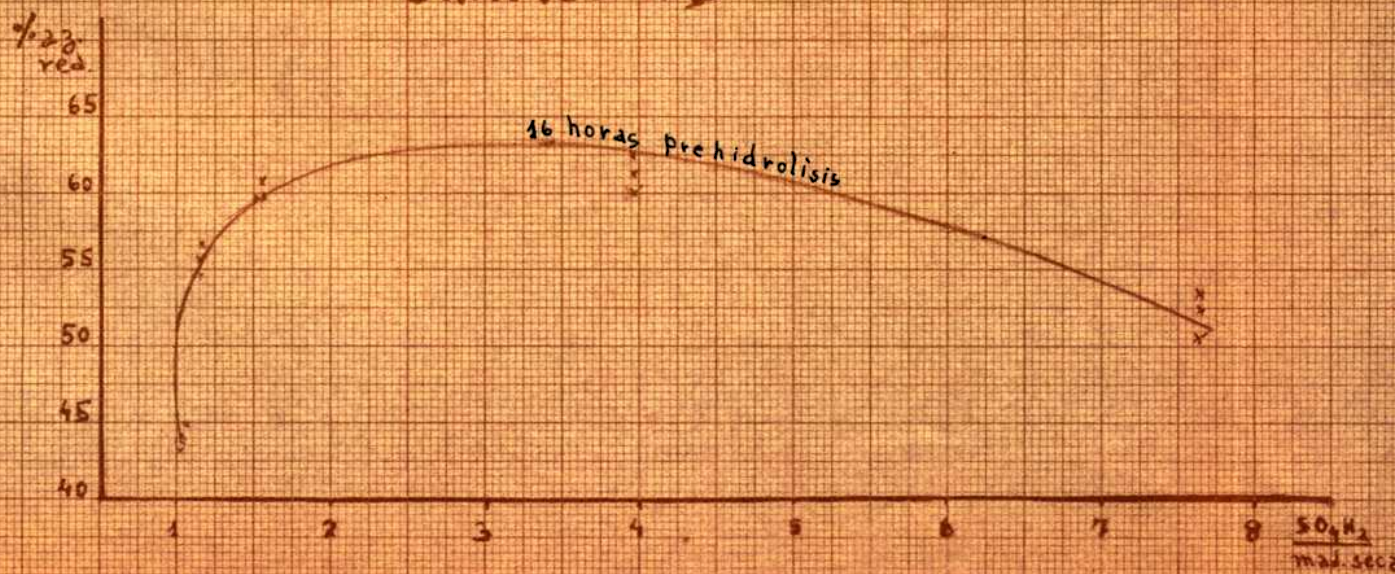


GRAFICO N° III



rendimientos en ordenadas y cocientes $\text{SO}_4\text{H}_2/\text{mad.seca}$ en abscisas para 3, 8 y 16 horas de prehidrólisis son análogas, salvo en el último tramo de las mismas, correspondiente a grandes cantidades de SO_4H_2 en los que se nota: la proporción de azúcares reductores obtenida, disminuye con el aumento del tiempo de prehidrólisis.-

Ello se debe interpretar no como debido a un deficiente desdoblamiento de la celulosa, sino a un incremento de la destrucción de los azúcares ya formados, debido al prolongado tiempo de contacto en un medio fuertemente ácido.-

TIEMPO DE PREHIDROLISIS

Vista la influencia de este factor, se realizaron ataques con intervalos de prehidrólisis comprendidos entre 1 y 96 horas, conservando constantes amén de la dilución y el tiempo de hidrólisis, el cociente $\text{SO}_4\text{H}_2/\text{mad.seca} = 1,13$.-

Al representar los rendimientos en función de los logaritmos de los tiempos de prehidrólisis, se obtuvo una curva en la que se puede observar que el aumento relativo entre 16 y 96 horas es de mucha menor significación que el obtenido en el tramo 3-16 horas.-

CONCENTRACION DE SO_4H_2

Se estudió luego el comportamiento del ácido sulfúrico de 80% variando el tiempo de prehidrólisis y luego la cantidad de SO_4H_2 .-

Resultados:

a) se comprobó que los rendimientos son mayores con ácido de esta concentración para iguales cantidades en peso de SO_4H_2 , amén del hecho de combinarse más fácilmente y no requerir

T A B L A I V

nº	ase- rrín util. en gr	conc. de SO ₄ H ₂ % en vol	relac. SO ₄ H ₂ madera seca	diluc. de hi- dról. SO ₄ H ₂ %	tiempo de prehi- droli- sis	tiempo de hi- dróli- sis ho- ras	prome- dio de las ti- tula- ciones	mg.de azúc. reduc- tores 100 m	% azú- c.red. sobre madera seca
1	15	80	1,13	3	16	2	16,25	746	57,4
2	15	80	1,13	3	16	2	16,05	750	58,1
3	15	80	1,13	3	16	2	16,05	750	58,1
4	15	80	1,13	3	16	3	15,95	754	58,5
5	15	80	1,13	3	16	3	15,8	758	58,8
6	15	80	1,13	3	16	3	17	712	55,2
7	15	80	1,13	3	16	4	15,85	754	58,5
8	15	80	1,13	3	16	4	15,4	776	60,1
9	15	80	1,13	3	16	4	15,6	768	59,5
10	15	80	1,13	3	16	5	15,35	782	60,5
11	15	80	1,13	3	16	5	15,2	788	61
12	15	80	1,13	3	16	5	15,35	782	60,5

Ver gráfico IV

T A B L A V

nº	asc- rrín util. en gr	conc. de SO ₄ H ₂ en vol %	relac. SO ₄ H ₂ madera seca	tiempo de prehi- dróli- sis hs	tiempo de hidró- lisis horas	diluc. de hi- dróli- sis % SO ₄ H ₂	prom- edio de las ti- tula- ciones	mg.de azúc. reduc. en 100 ml.	% en azúc. reduc. s/mad. seca
1	15	80	1,13	16	5	6	15,9	756	58,6
2	15	80	1,13	16	5	6	15,9	756	58,6
3	15	80	1,13	16	5	6	16,9	714	51
4	60	80	1,13	16	5	6			58
5	15	80	1,13	16	5	4	15,2	790	61,2
6	15	80	1,13	16	5	4	15,25	786	61
7	15	80	1,13	16	5	4	15,25	786	61
8	15	80	1,13	16	5	3	15,35	782	60,5
9	15	80	1,13	16	5	3	15,25	788	61
10	15	80	1,13	16	5	3	15,35	782	60,5
11	15	80	1,13	16	5	2	15,5	774	60
12	15	80	1,13	16	5	2	15,7	760	59
13	15	80	1,13	16	5	2	16,3	734	57

Ver gráfico V

T A B L A VI

Nº	ase- rrín en gramos	concen- trac. de SO ₄ H ₂ %	dilu- ción de hidrol. SO ₄ H ₂ %	tiem- po de pre- hi.hs.	tiempo de hidrol. horas	relac. SO ₄ H ₂ / madera seca	prome- dio de las titul.	mg.de azúca- res red.en 100 ml	% de azúca- res red.s/ m.seca
1	15	80	3	16	5	1,37	20,05'	800	62
2	15	80	3	16	5	1,37	19,85'	810	62,8
3	15	80	3	16	5	1,37	19,80'	808	62,6
4	15	80	3	16	5	1,13	15,35	882	60,5
5	15	80	3	16	5	1,13	15,2	788	61
6	15	80	3	16	5	1,13	15,35	782	60,5
7	15	80	3	16	5	1,0	16,35	736	57
8	15	80	3	16	5	1,0	16,45	732	56,7
9	15	80	3	16	5	1,0	16,7	722	56
10	15	80	3	16	5	0,86	19,05	630	48,8
11	15	80	3	16	5	0,86	19,4	618	48
12	15	80	3	16	5	0,86	19	634	49,2

1) - Se titularon llevando 75 ml a 100 ml.

Ver gráfico VI.-

T A B L A VII

Nº	ase- rrín utiliz. en gra- mos	conc. de SO ₄ H ₂ % en vol	relac. SO ₄ H ₂ madera seca	tiempo de hidrol. horas	tiempo de prehi. dróli- sis hs	loga- ritmos de tiemp. preh:	prome- dio de las ti- tulacio- nes	mg.de azúc. reduc- tores 100 ml	% azú- cares reduc. en ma- de.seca
1	15	80	1,13	5	1	0	19,55	624	48,3
2	15	80	1,13	5	1	0	18,5	654	50,6
3	15	80	1,13	5	1	0	18,7	648	50,2
4	15	80	1,13	5	3	0,477	16,25	740	57,4
5	15	80	1,13	5	3	0,477	16,15	746	57,8
6	15	80	1,13	5	3	0,477	16,05	748	58
7	15	80	1,13	5	16	1,204	15,35	782	60,5
8	15	80	1,13	5	16	1,204	15,2	783	61
9	15	80	1,13	5	16	1,204	15,35	782	60,5
10	15	80	1,13	5	48	1,681	15,6	756	58,5
11	15	80	1,13	5	48	1,681	15,6	756	58,5
12	15	80	1,13	5	48	1,681	15,5	770	59,6
13	15	80	1,13	5	96	1,98	15,05	796	61,7
14	15	80	1,13	5	96	1,98	15,4	778	60,4
15	15	80	1,13	5	96	1,98	15,3	782	60,5

Ver gráfico VII

T A B L A VIII

nº	ase- rrín util. en gr.	conc. de SO ₄ H ₂ % en vol.	relac. SO ₄ H ₂ madera seca	tiempo de hi- dróli- sis horas	tiempo de prehi- droli- sis hs	loga- ritmo decim. tiempo prehid	prome- dio de las ti tula- viones	mg de azúcar red.en 100 ml	% azú- car reduc. en m. seca
1	15	52	1,13	5	1	0,	27,1	446	34,6
2	15	52	1,13	5	1	0,	27,4	439	34
3	15	52	1,13	5	1	0,	27,9	432	33,5
4	15	52	1,13	5	3	0,477	19,55	618	48
5	15	52	1,13	5	3	0,477	19	634	49
6	15	52	1,13	5	3	0,477	19,5	620	48
7	15	52	1,13	5	16	1,204	17,1	704	54,5
8	15	52	1,13	5	16	1,204	16,5	732	56,7
9	15	52	1,13	5	16	1,204	17	710	55
10	15	52	1,13	5	48	1,681	16,75	720	55,7
11	15	52	1,13	5	48	1,681	16,8	716	55,5
12	15	52	1,13	5	48	1,681	16,3	738	57,3
13	15	52	1,13	5	96	1,98	15,55	762	59
14	15	52	1,13	5	96	1,98	16,05	750	58,1

GRÁFICO IV

% az.
red.
65

-62.-

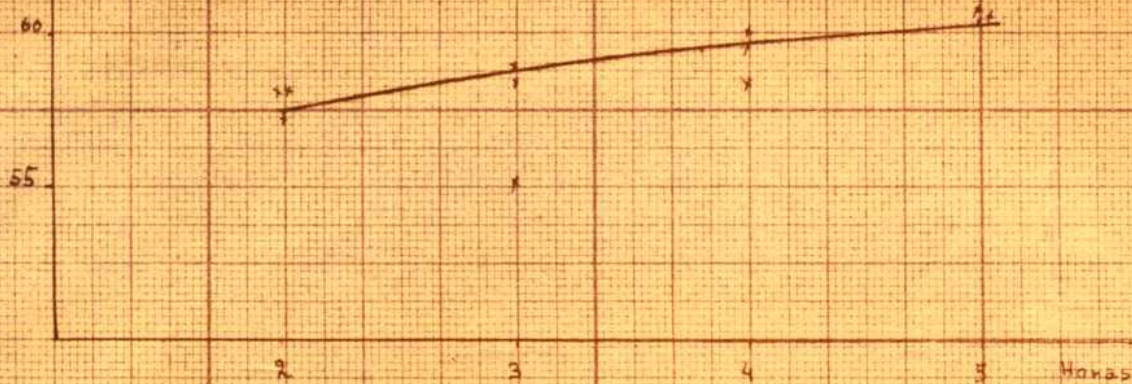


GRÁFICO V

% az.
red.
65

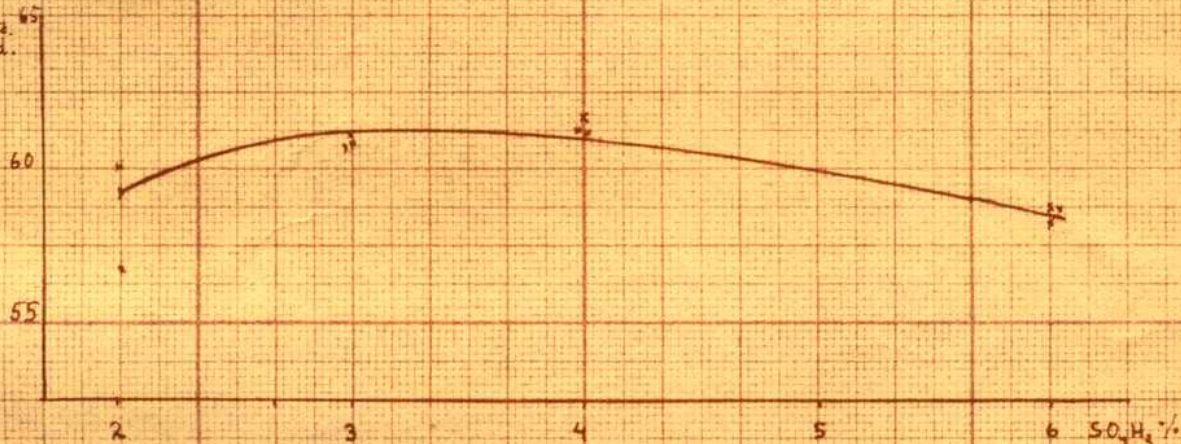


GRÁFICO VI

% az.
red.
65

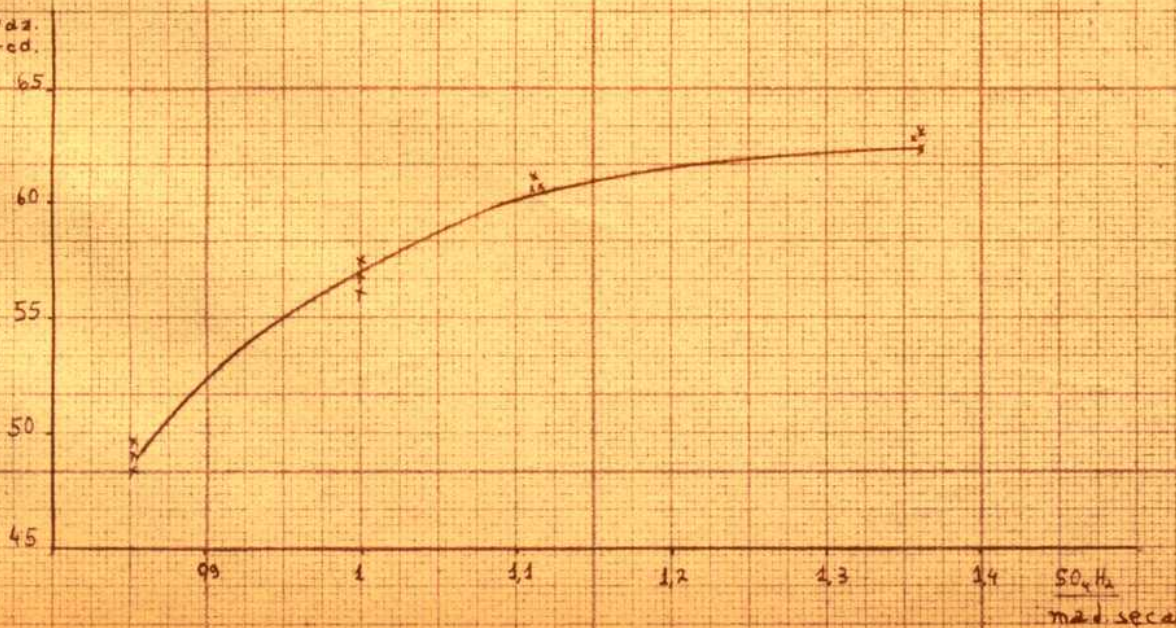


GRÁFICO VII

63.-

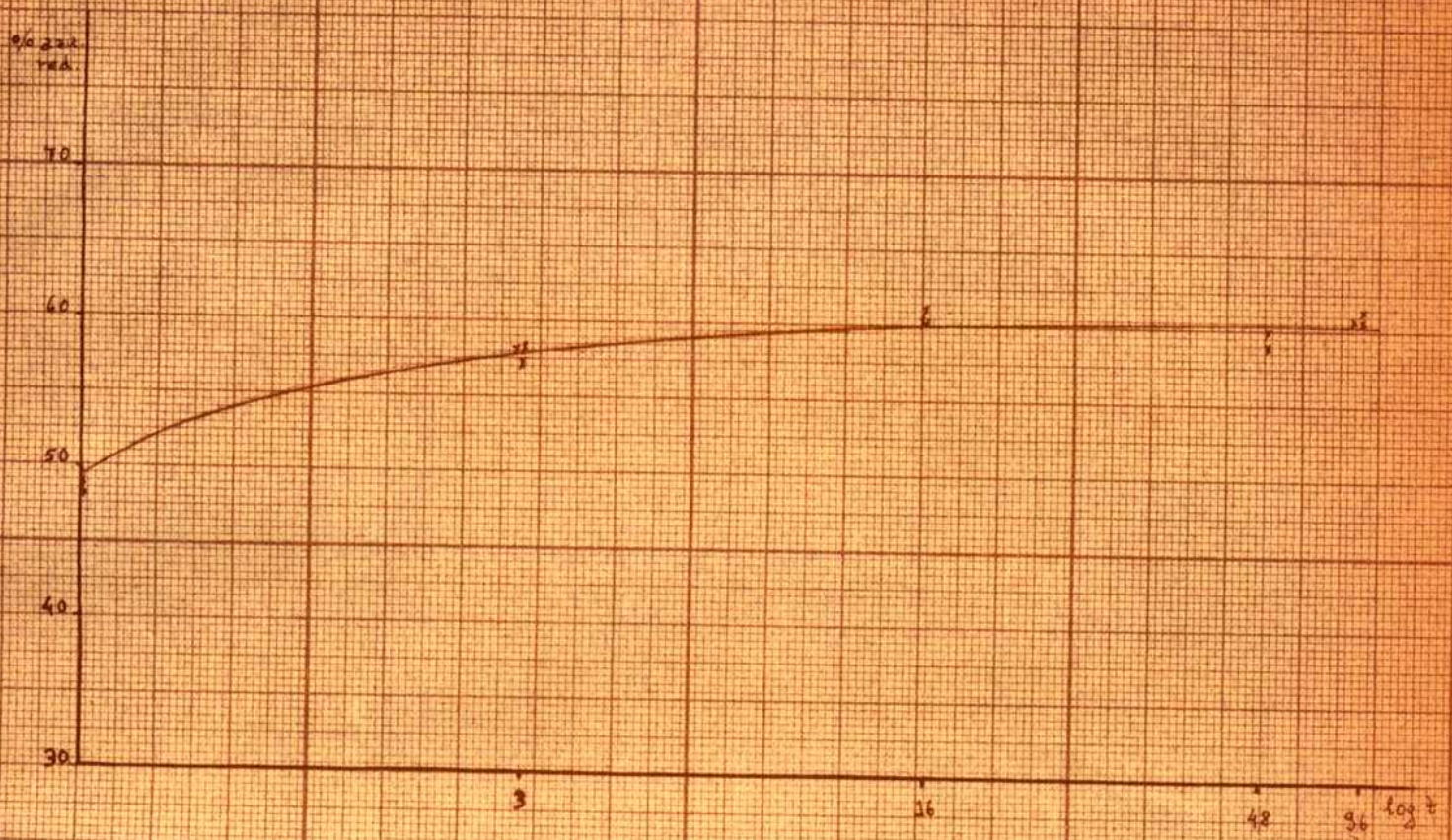
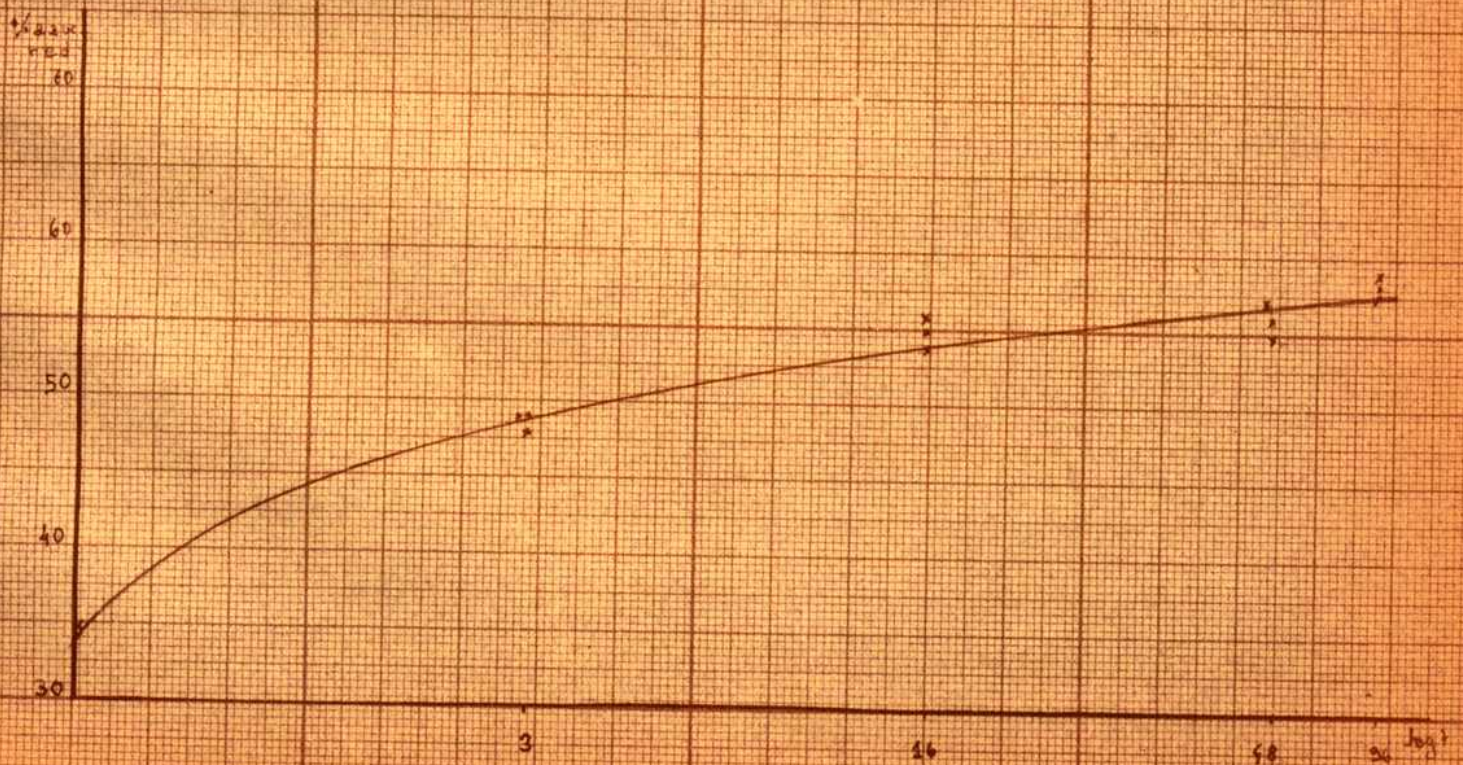


GRÁFICO VIII



un empaste mecánico tan intenso (Tablas VI y VII),--

b) También en este caso, el cociente 1,13 resultó ser el más apropiado.-

c) Trazando una curva semilogarítmica análoga a la VIII que representa la influencia del tiempo de prehidrólisis (curva VII)se observó que la variación en la parte inicial de la misma era menos notable, notándose una constancia más pronunciada a partir de las 16 horas.-

DILUCION DE HIDROLISIS

Como a partir de las 16 horas el rendimiento no ofrecía variaciones notables, permaneciendo prácticamente constante, se fijó esta segunda variable y se procedió con el SO_4H_2 de 80 % a estudiar la influencia de la dilución, observándose un máximo para la zona del 3-4 % (Tabla V). Industrialmente, sin embargo, como la variación es pequeña, se puede optar por trabajar con el 6 % en SO_4H_2 por la menor cantidad de vapor necesaria.-

TIEMPO DE HIDROLISIS

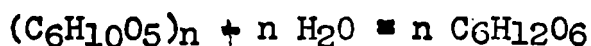
La importancia de este factor reside también en el consumo del vapor. Tomando el rendimiento de 5 horas de hidrólisis como máximo, se lo fué disminuyendo, comprobándose una disminución poco apreciable.(Tabla IV).

NOTA- Las concentraciones empleadas son en volumen, es decir, 72 y 80 ml de SO_4H_2 concentrado y 28 y 20 ml de H_2O respectivamente para 100 ml de solución. Dichas concentraciones expresadas en peso, son aproximadamente 10 % mayores.-

DISCUSION DE RESULTADOS

La imposibilidad de obtener el rendimiento teórico, que es de 111 % de glucosa por 100 de celulosa, sobre la base

de la ecuación :



se debe a que una parte de la glucosa equivalente al 4,3 %, se destruye dando ácidos orgánicos (4) y parte se polimeriza (24).-

Para conocer el alcance de la destrucción, se sometió a una hidrólisis de 5 horas a glucosa pura disuelta en SO_4H_2 al 3% y en concentración análoga a la usada con la madera. Al cabo de este tiempo se enfrió, neutralizó y determinó nuevamente el tenor en glucosa de la solución (Tabla IX).-

Nº	Conc. inicial en g/lt.	Título inicial 5 ml.L.Eynon	Título final 5.ml.L.Eynon	Disminución %
1	2,48	19,9	21,3	5,75
2	2,48	19,9	21,5	6,55
3	2,48	19,9	21,45	5,95
4	2,48	19,9	21,3	5,75

Los resultados obtenidos indican que a partir del rendimiento teórico, hay una pérdida de 6 % de glucosa, debida a las condiciones de hidrólisis a reflujo. (Leone, trabajando en autoclave a 102° y durante una hora, ha registrado una destrucción de aproximadamente 3,5 %).-

Con ello, sin embargo, no queda aclarado el hecho de obtener un mayor rendimiento al usar grandes cantidades de SO_4H_2 , dado que, según lo expuesto anteriormente (pág. 13), sola una fracción del mismo se combina para formar el sulfato de dextrina.-

Se podría pensar que una parte de estas dextri

nas, quedara retenida en la lignina, ya sea mecánicamente o bien, que fuera una porción de mayor peso molecular y por lo tanto, de menor solubilidad en agua.-

Al efecto, la lignina obtenida después de la filtración y lavado de los azúcares, se suspendió en una solución de SO_4H_2 al 3% y se calentó a temperatura de ebullición, a reflujo, durante 4 horas, con el fin de conseguir un desdoblamiento completo y una solubilización total (Tabla X).-

Nº	ml.a reactivo L.Eynon gastado	mg.glucosa en 100 ml.	mg. glucosa de 15 g m. aserrín	% azúcares en lignina
1	45	113	147	1,18
2	49	104	135	1,04
3	55	98	127	0,98
4	47	108	148	1,08

Los resultados obtenidos permiten suponer que la hidrólisis de las dextrinas formadas se puede considerar prácticamente total, es decir, que el déficit reside precisamente en la falta de formación de esas dextrinas, que se supone sea favorecida por concentraciones locales de SO_4H_2 .-

Otro factor que se juzgó importante, es que el empleo de un cociente $\text{SO}_4\text{H}_2/\text{mad.seca} \approx 7,6$, con el cual se obtenía el rendimiento máximo, implicaba, al efectuar la dilución hasta un 3 % en SO_4H_2 una consiguiente y enorme disminución en la concentración de dextrinas durante la hidrólisis.-

Cociente $\text{SO}_4\text{H}_2/\text{mad.seca}$	Conc.de azuc.durante la hidrólisis.
7,6	0,8 %

Para decidir la influencia de la concentración de estas últimas en la cantidad de az.red. obtenidos, se efectuaron hidrólisis con cocientes de 1,13, 16 horas de prehidrólisis y SO_4H_2 de 80 %, pero agregando a la solución de dextrinas (ya diluída hasta un 3 % en SO_4H_2) 500 ml de solución sulfúrica de la misma concentración (Tabla XI).-

nº	Titulación final	mg glucosa en 100 ml	% azúcares reductores
1	16,35	736	57
2	16,5	730	56,5
3	16,5	730	56,5
4	16,45	732	56,7

Los resultados obtenidos indican que tampoco reside allí la causa.-

CONCLUSIONES

1.- El desdoblamiento de las dextrinas formadas durante el tratamiento con cantidades reducidas de SO_4H_2 y con la técnica empleada es total.

2.- Para mejorar las cantidades de azúcares reductores obtenidos, es necesario mejorar las condiciones de formación de las dextrinas (sea por la intensa presión, por un tratamiento previo del aserrín, etc.).-

.....000.....

CAPITULO VIIIF E R M E N T A C I O NPARTE EXPERIMENTAL

Para la fermentación de los azúcares de madera, se usaron cultivos puros de capas vigorosas y de alto poder fermentativo que habían sido probadas con anterioridad, en la sección Fermentaciones del Instituto Tecnológico.-

Se comenzó, en primer lugar, con fermentaciones en medios diluidos.-

TECNICA

Se toma un mosto de una concentración de aproximadamente 1 % en azúcares reductores, proveniente de la hidrólisis de sauce álamo con SO_4H_2 al 80 %, en una sola etapa y se lo somete a un arrastre con valor de agua.-

Se deja enfriar, se regula hasta pH 5 con potenciómetro y se agrega $\text{PO}_4\text{H}_2\text{NH}_4$. Por último se esteriliza en autoclave durante 15' y a 1,5 atmósfera de presión.-

(No es necesario agregar SO_3Na_2 debido a la caramelización producida durante el arrastre y la esterilización, así como se reputa inútil la decoloración con carbón activado debido a que durante la hidrólisis está suspendida la lignina de acción análoga en el líquido.-

Por otra parte, se agrega una capa delgada de melaza con un 13% de azúcar adicionado de $\text{PO}_4\text{H}_2\text{NH}_4$ a un Erlenmeyer de modo de tener una gran superficie de aereación, para fomentar la multiplicación de las levaduras. Se inocula con NRRL 567 (cepa de levadura utilizada y se deja en una estufa a 30° durante 48 horas.-

Al cabo de este tiempo sedimenta una capa de levaduras en el fondo del Erlenmeyer. La inoculación directa de estas levaduras al mosto de azúcar diluido, haría imposible el determinar cuantitativamente la eficiencia de la fermentación del mismo, debido a la gran cantidad de azúcar extraño contenido en las levaduras a inyectar.-

Para evitar este inconveniente, se traslada la suspensión de levaduras, del Erlenmeyer a un tubo de centrifuga previamente esterilizado y se centrifuga desechándose el líquido sobrenadante.-

Se suspenden nuevamente las levaduras, pero ahora en H₂O estéril y se centrifuga nuevamente. Se sigue así hasta obtener una solución límpida que indique ausencia de azúcares procedentes de la melaza. Una vez conseguido esto, se suspenden las levaduras por medio de una pipeta Pasteur, agregando H₂O estéril si es necesario y se inocula en una proporción del 2 % en volumen el mosto considerado.-

Se deja luego 72 horas en estufa a 30° al cabo de los cuales se determina el poder reductor remanente.-

TECNICA 2

Se varió la técnica adoptando el cultivo en extensión. Se hace un repique del cultivo puro en un tubo con medio sólido de agar-melaza y se deja 24 horas a 30°. Se suspenden luego las levaduras desarrolladas en H₂O estéril por medio de una pipeta Pasteur y se transplanta la suspensión a otro tubo con idéntico medio de cultivo. Se deja 48 horas al cabo de las cuales se observa una abundante formación de levaduras que se inoculan a un mosto di-

luído preparado en las condiciones descriptas.-

Habiéndose obtenido con este método mejores resultados, se procedió a inocular por extensión un mismo costo con 5 copas diferentes, para establecer comparativamente, cual de ellas presenta mayor capacidad fermentativa frente al azúcar de madera.-

El pH, concentración y condiciones del mosto eran iguales al descripto más arriba (Cuadro 2).-

MOSTOS CONCENTRADOS

Para los fines industriales es conveniente efectuar la fermentación en mostos de la mayor concentración posible.-

Para ello, se hicieron varias hidrólisis de sauce álamo, empleándose 60 g por vez, con una concentración de 6 % en SO_4H_2 durante la hidrólisis. Con ello se obtuvieron líquidos azucarados con una concentración superior al 5 %.-

Se filtra la suspensión, separando la lignina, se determinaron azúcares reductores, después de lo cual se dividió la solución en 2 fracciones en cada caso.-

Una de ellas se sometió a un arrastre con vapor de H_2O , después de lo cual se enfrió y llevó a volumen. Se determinaron nuevamente azúcares reductores.-

Ambas fracciones se llevaron luego hasta pH5 con potenciómetro, se agregaron $\text{PO}_4\text{H}_2\text{NH}_2$ () se esterilizaron en autoclave durante 15' a 1,5 atm. después de haber sido divididas en porciones de 100 a 200 ml. en sendos Erlenmeyers.-

ADAPTACION AL MEDIO

Para verificar la influencia del acostumbramiento y la adaptabilidad de la levadura, se efectuaron inoculaciones variando sucesivamente el medio de cultivo.-

T A B L A XII

Procedencia de la cepa	Nombre	Azúcares reductores concentración inicial mg. por 100 ml.	Azúcares reductores conc. final mg. por 100 ml.	Azúcares ferment.s/ azúcares reductores iniciales %
Cervecería Palermo	P	950	287	69,8
		950	377	60,4
" La Acética "	L	950	260	83,1
		950	200	78,8
		950	186	80,5
Peoria (Norte América)	NRRL 379	950	197	79,2
		950	203	78,6
		950	218	77
Peoria (Norte América)	NRRL 567	950	140	85,4
		950	167	82,5
		950	155	83,8
		890	185	79
		890	136	84,8
Brasil	B B	950	410	43,2
		950	484	51
		950	461	48,5

T A B L A XIII

muestra	Proce- dencia del mosto	Trata- miento previo	cepa de leva- duras	medio de culti- vo	azuc. red.conc inicial en g/ 100 ml.	azuc. red.conc final en g/ 100 ml.	azuc.fer ment.s/ azuc.red inicial. %
1	sauce álamo	-	NRRL 567	100% melaza	6,2	3,82	38
2	sauce álamo	-	"	"	6,2	3,76	39,5
3	sauce álamo	-	"	"	6,2	3,76	39,5
4	A.M.	-	"	50% az. madera	6	3,42	43
5	A.M.	-	"	"	6	3,38	43,5
6	sauce álamo	-	"	"	6	3,30	45
7	sauce álamo	arrastre c/vapor	"	100 % melaza	6	3,76	37,5
8	sauce álamo	arrastre c/vapor	"	"	6	4,02	33
9	sauce álamo	arrastre c/vapor	"	"	6	3,84	36
10	sauce álamo	arrastre c/vapor	"	50% az. madera	5,8	3,22	44,5
11	sauce álamo	arrastre c/vapor	"	"	5,8	3,42	41
12	sauce álamo	arrastre c/vapor	"	"	5,8	3,36	42

Se inocularon en primer término, tubos de ensayo conteniendo solución de melaza con un cultivo puro de NRRL 567 (Cepa de la Northern Regional Research Laboratory de Peoria).- Se dejó 24 horas en estufa al cabo de las cuales se sembraron con dicho cultivo, tubos conteniendo un medio formado por 90 % de melaza y 10 % de azúcar de madera arrastrado. Se dejó durante 24 horas a 30° y se repitió el proceso para medios conteniendo 20 % y 50 % de azúcar de madera.-

Con éste último medio se inocularon mostos concentrados, arrastrados o sin muestras de azúcar de madera.-

.....000.....

T A B L A XIV

Muestra	g. de ma de ra s.	azu- car. lixi- via- dos	% s/ na- de- ra se- ca	ase- rrín resi- dual	% s/ na- de- ra se- ca g	Azuc- car. red. de ase- rrín res.	% s/ ase- rrín res. g.	% s/ made- ra seca	Az. red. total % s/ mad. seca	Azúcares fermentes cib.de a- serrín resid.	
										a- rras tre	s/a- rras tr.
Sauce 'alano	172	28,8	16,8	123	71,5	71 g	57,7	41	57,5	93,4	92,3
										91,5	94
Sauce álano	172	30	17,5	125	73	70	56	40,6	58	94,2	94,5
										94	93,5
Sauce álano	172	31,2	18,2	122	71	69,5	57	40,3	58,5	94,5	93,8
										91	93,5
Sauce álano	172	30,4	17,7	-	-	-	-	-	-	-	-
M.Giordani	-	-	25	-	71	-	57	41	66	-	-
Abeto (Determin. promedio)	-	-	25	-	71	-	57	41	66	-	-

CAPITULO IXHIDROLISIS EN DOS ETAPAS-EXPERIENCIAS CON BAGAZOHidrólisis en dos etapas-parte experimental-

Para la primera etapa o sea el tratamiento a presión con SO_4H_2 diluido, se adoptaron las variables físicas y químicas que reproducían, los mejores resultados obtenidos por Sherard y Kressmann, dado que en el trabajo de Giordani estas no están detalladas.-

Para la hidrólisis con SO_4H_2 concentrado del aserrín remanente se adoptó la técnica y valores de concentración, dilución, etc. estudiados en este trabajo.-

TECNICA

Se toma madera o aserrín de sauce álamo y se pasa por un molino provisto de un tamiz de malla conocida.

Se determina la humedad de dicho aserrín.-

Se toman luego 200 gramos del mismo y se le agregan dos veces su peso de H_2O y 2,5 % de SO_4H_2 concentrado.-

Se introduce en un autoclave y se eleva la temperatura hasta alcanzar una presión de 3 atmósferas (se tardaron unos 10 minutos en ello). Se mantiene la presión durante quince minutos, al cabo de los cuales se abre la válvula bruscamente, de modo de producir un súbito descenso de la presión. En estas condiciones la descomposición de la madera es pequeña aunque se manifiesta por la carbonización de una delgada capa interior y la producción de vapores sulfhídricos.- //

Se extrae luego el aserrín hidrolizado con H₂O a reflujo durante una hora. Se repite el tratamiento hasta que la concentración de azúcares en el líquido procedente de la extracción sea despreciable (3 extracciones con 750 ml de H₂O cada una, resultaron ser suficiente).-

Los azúcares reductores que pasan a solución, corresponden a los hidratos de carbono fácilmente hidrolizables contenidos en la madera.-

El aserrín agotado, formado casi exclusivamente por celulosa y lignina, se seca hasta tener una humedad de aproximadamente 8 %. Para secar la fracción procedente de los 200 gramos, se necesitaron 16 horas a B.M.-

Se hidroliza luego con SO₄H₂ de 80 % en vol., se diluye e hierve a reflujo en las condiciones óptimas halladas. Se determinan azúcares reductores.-

FERMENTACION

Los líquidos azucarados obtenidos, procedentes de la hidrólisis de pentosanos, mananos, etc. y de la celulosa, se sometieron al tratamiento previo a la fermentación, ya descrito. De la misma forma, se dividieron los mostos en dos fracciones, una de las cuales se sometió a un arrastre con vapor de agua.-

Se inocularon ambas con un cultivo puro de NRRL 567 en 50 % de melaza y 50 % de azúcar de madera.-

Se dejó luego en estufa a 30° durante 72 horas. Al cabo de ese tiempo se dosaron azúcares reductores.-

DETERMINACION DE ETANOL INTRODUCCION Y PARTE EXPERIMENTAL

Cuando la pérdida de azúcar durante la fermentación se determina directamente, según algunos autores, es mayor que la suma del EtOH y CO₂ producido de ella. Esto se explicaría debido al hecho de que durante la fermentación hay un cambio producido por la acción de una enzima, por el cual el azúcar remanente, es convertido en una sustancia menos reductora.

Para verificar esto, se destilaron los mostos fermentados, se llevó a volumen el destilado y se determinó su contenido alcohólico, empleando una balanza de Mohr-Westphal.-

Sin embargo, dado que para efectuar las experiencias de fermentación se emplearon, en primer lugar, mostos muy diluidos y que los concentrados, excepción hecha de los procedentes de la hidrólisis en autoclave, demostraron tener un bajo poder fermentativo, la graduación alcohólica resultó tan baja, que las densidades eran muy próximas a 1, lindando las diferencias relativas con el error experimental.-

Las diferencias entre el contenido alcohólico determinado por desaparición de azúcares reductores y el determinado por la densidad del destilado de los mostos fermentados procedentes de la hidrólisis en autoclave, demostraron que, en efecto, el contenido alcohólico determinado directamente era inferior en aproximadamente un 15 %.-

Este resultado no se puede generalizar a los otros mostos por ser distinta su composición y el porcentaje de reductores extraños.-

Pudo haber influido además, en esta notable disminución las pérdidas causadas por la alta toxicidad del alcohol a la

temperatura en que se efectuaron las fermentaciones y a la duración de las mismas.-

Para comprobar los errores debidos a esta última causa, se colocaron durante un tiempo análogo, en estufa y a la misma temperatura, soluciones diluídas de etanol.-

Después de este tiempo, se dosó el alcohol remanente con la siguiente técnica, adoptada por algunos autores:

Se agregó 50 ml a la solución alcohólica diluída (0,5 % de concentración inicial) un volumen conocido de solución N/10 de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ (10 ml) y un exceso de SO_4H_2 . Se calienta. Se deja enfriar, se agrega IK y se dosa el I_2 liberado con una solución N/10 de $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$.-

Los resultados obtenidos fueron muy bajos y poco concordantes, aún al usar soluciones conocidas y frescas de etanol. Entre otras causas, se debe esto a una pérdida y oxidación incompleta durante el calentamiento del etanol (27) y a la falta de una standarización adecuada del método (56).-

..... 000

HIDROLISIS Y FERMENTACION DEL BAGAZOINTRODUCCION Y PARTE EXPERIMENTAL

El bagazo, subproducto de la elaboración del azúcar de caña, tiene una composición que varía dentro de ciertos límites. Un análisis arrojó los siguientes resultados:

celulosa.....	55 %
pentosanos....	23 "
lignina.....	16 "
cenizas.....	4 "

El análisis del contenido en lignina de bagazo argentino, hecho por el doctor A. Mondelli (28) revela un porcentaje algo mayor, 20,6 %.-

La xilosa representa la mayor parte de los pentosanos.-

El bagazo, clásico subproducto-problema, ha revelado últimamente ser una fuente insospechada y solución de muchas necesidades industriales, (28) (loc.citas) (53).-

Además de su utilización directa para la elaboración de plásticos, es una fuente potencial para la obtención de furfural, por su alto contenido en xilosa.-

Sería interesante, por tal razón, combinar el aprovechamiento de la xilosa con el de la celulosa residual.-

Una forma de aprovechar esta última, sería convertirla en alcohol etílico por hidrólisis ácida y fermentación posterior.-

Para comprobar si ello es factible y si los rendimientos son de significación, se hicieron experiencias en este sentido:

//.

TECNICA

Se efectuó la hidrólisis con SO_4H_2 concentrado en una sola etapa.-

Previamente se sometió el material a la acción de un molino, provisto de un tamiz. No se obtuvo, sin embargo, partículas del tamaño deseado, debido a la consistencia del bagazo empleado.-

Como las partículas obtenidas, presentaban menor superficie, se realizaron experiencias con un cociente SO_4H_2 /bagazo seco mayor, obteniéndose en efecto, resultados algo más homogéneos (cuadro XVI).-

FERMENTACION

Se inocularon levaduras NRRL 567 procedentes de cultivos en extensión, utilizándose mostos diluidos. Los detalles técnicos ha sido ya descriptos.-

T A B L A XVI

mues- tra bag.	Cant. en gram.	Humedad %	SO_4H_2 /bagazo seco	Az.red. s/bag. seco	% Az. ferment s/az.re- ductor.
1	15	9	1,13	59,2	62,4
2	15	9	1,13	62,9	61,2
3	15	9	1,13	61,2	63,2
4	15	9	1,37	62,5	58,4
5	15	9	1,37	61,8	63
6	15	9	1,37	62	59,5

NOTA: Se utilizó un bagazo estacionado durante dos años.

//.

RECUPERACION DEL SO_4H_2 Introducción

La recuperación del SO_4H_2 es un problema cuya resolución es fundamental para el éxito de la hidrólisis con ácido concentrado y si bien últimamente, por medios mecánicos, se ha podido reducir la cantidad de ácido sulfúrico necesaria para el ataque integral de los azúcares y la celulosa (40), estos ensayos en los cuales se utilizan equipos especialmente diseñados no han pasado de la faz experimental.-

En el proceso de hidrólisis de M. Giordani, se disminuye la cantidad de SO_4H_2 necesaria, razón por la cual aquél decidió emplear el camino sencillo de la precipitación como SO_4Ca , de un valor comercial análogo al de la cal puesta en juego. Sin embargo, de acuerdo a los resultados obtenidos personalmente en la hidrólisis a dos etapas, la cantidad de SO_4H_2 sigue siendo un factor crucial, por lo que se impone un método factible de recuperación del sulfúrico utilizado.-

Son varios los métodos físicos y químicos que se han propuesto para un eficiente solución del problema.-

Métodos químicos fueron los ensayados por Leone (35). Este comenzó intentando combinar la sacarificación, con la industria de preparación de ácidos orgánicos a partir de sus sales de calcio con ácido sulfúrico: este último, procedente de la hidrólisis.-

Dicho autor trabajó con acetato y especialmente con citrato de calcio, pero no obtuvo resultados debido a que los productos secundarios de la sacarificación de la celulo-

sa, impedían la precipitación del ácido cítrico.-

Mejores resultados obtuvo al precipitar el sulfúrico como $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ en medio alcohólico. Trabajó con una relación $\text{SO}_4\text{H}_2/\text{celulosa} = 2$ recuperando el 75 % del SO_4H_2 con una pérdida del 2 % de alcohol.-

Se ha propuesto también (41) agregar Fe_2O_3 al líquido procedente de la hidrólisis, recuperando el SO_4H_2 (SO_4) $_3\text{Fe}_2$ que desprende SO_3 al ser calentado.-

Una patente canadiense (42) sugiere agregar éter etílico al producto de la reacción y separar así el SO_4H_2 .-

Otros métodos que se podrían citar se basan en los fenómenos de difusión (33) y electrólisis (34).-

CONCLUSIONES

Después de analizar los métodos enumerados, así como otros aparentemente posibles, se concluyó que no se puede recuperar el SO_4H_2 por precipitación del mosto diluido, pues el costo de las sales precipitantes es, en todos los casos, Ba, Al, Pb, etc. mayor que el de los sulfatos obtenidos.-

El método de extracción con éter tampoco es recomendable, por las enormes cantidades necesarias de este inflamable, por su costo, así como por los inconvenientes que significarían las precauciones necesarias a tomar.-

PARTE EXPERIMENTAL

Se optó por emprender la recuperación con un disolvente apropiado y selectivo en la medida de lo posible.-

Después de considerar las propiedades físicas y químicas de numerosos disolventes, se eligió el etanol aprovechando las ventajas de la insolubilidad en el mismo de las dextrinas y de

ser el producto final del proceso, con las consiguientes ventajas prácticas y económicas.

TECNICA- Esquemáticamente, el "modus operandi" adoptado consiste en tratar con etanol, previamente a la dilución con H_2O , las dextrinas formadas durante el tratamiento de la madera con SO_4H_2 a 80%, separar la solución alcohólica ácida por decantación, filtración y expresión e hidrolizar hasta glucosa, siguiendo la técnica ya descrita, las dextrinas que permanecen insolubles.

INCONVENIENTES- Para obtener resultados satisfactorios fué necesario sortear y resolver algunas dificultades.

En primer lugar, después de tratar las dextrinas (formadas por acción del ácido sulfúrico concentrado) con alcohol etílico, quedaban impregnadas con el mismo, pese a todos los intentos de separación por expresión o filtrado al vacío.

Esto se obvió, diluyendo las dextrinas con la cantidad de agua necesaria para su desdoblamiento, y destilando la solución de modo de recoger la fracción que pasaba entre los 76° y 82° , antes de calentar la ebullición.-

Al destilar de esta manera, se observó ^{que} una fracción cuyo volumen era igual al 4 % del EtOH empleado destilaba entre los 30° - 40° . Era lógico suponer que ello se debía a la formación de éter (43) (44) favorecida por la elevación de la temperatura causada, al poner en contacto, el alcohol con el SO_4H_2 concentrado y libre, contenido en las dextrinas.-

Para evitar esto, se sumergió el hidrolizado con las dextrinas en un baño frigorífico de hielo, agua y $CaNa$ en el que se enfrió, por otra parte, el alcohol a agregarse.-

Al destilar luego, no se recogió fracción alguna de P.Eb. menor de 75 %. El mismo resultado se obtuvo usando como líquido refrigerante H_2O a $5^{\circ} C$.

Una recuperación satisfactoria de SO_4H_2 , sólo se consiguió después de una enérgica impregnación de las dextrinas con el alcohol (Cuadro XV).-

Se hidrolizaron luego, las dextrinas, a reflujo, determinándose azúcares reductores después de filtrar la lignina.-

T A B L A XV

Muestra de Al. Musso-lini	Relación SO_4H_2 A.M.seco.	% SO_4H_2 recuperado	Azúcares red.de dextrinas resid. % s/mad.seca
1	1,13	52,4	39,6
2	1,13	56,5	38
3	1,13	63,8	36,4
4	1,13	68,9	34
5	1,13	65	36,5
6	1,13	67	37

Las notables disminuciones observadas con respecto a las hidrólisis corrientes, sólo admiten una explicación y son las siguientes:

Si bien las dextrinas son insolubles en etanol, se disuelven en el agua contenida en el mismo (se usó EtOH de 95 %) y por otra parte, las dextrinas en cuestión resultan ser

Este tropiezo no resultó ser grave, pues se solucionó haciendo retornar las dextrinas en ciclo.-

El problema que restaba resolver, era la forma de volver a utilizar el SO_4H_2 contenido en la solución alcohólica adicionada de dextrina.-

Tratando directamente nuevas cantidades de madera con la solución así diluida de SO_4H_2 , el ataque resultó incompleto.-

Surgió entonces, la necesidad de concentrarla; por destilación, sin embargo, esto presupone una formación abundante de éter. La precipitación no tendría objeto.-

El problema se cree haber resuelto usando una sustancia inerte que forme un aceótropo con el alcohol para eliminarlo del sistema sin descomposición.-

La limitación de dichas sustancias, reside en que no debe ser atacada por el SO_4H_2 .-Como la recuperación de la misma sería prácticamente total, el costo no debe ser impedimento.-

Una sustancia apropiada a tal efecto, sería el octano-n, por la composición del aceótropo (22 % de octano-72% EtOH) y por su punto de ebullición 125°C . El P.de Eb. del aceótropo es 77°C (54).-

Lamentablemente no se pudo obtener dicha especie química en ningún organismo privado ú oficial.-

Se realizaron experiencias, destilando mezclas de heptano-n, EtOH, SO_4H_2 , pero por la composición del aceótropo (51 % de heptano 49% EtOH) no se pudo obtener el resultado

C O N C L U S I O N E SDOSAJE DE CELULOSA Y PENTOSANOS

Se han efectuado determinaciones del contenido en celulosa y pentosanos del material de sauce álamo utilizado.-

Se ha adoptado para la celulosa el método de Norman y Jenkins y para los pentosanos la conversión a furfural y do-
saje del mismo con la floroglucina.-

La riqueza en celulosa resultó ser de 54,92 % sobre madera seca y el contenido en pentosanos de 19,20%.-

Hidrólisis en una etapa:

De los factores que intervienen en la hidrólisis directa, estudiados, se llegó a las siguientes conclusiones:

1ª) El rendimiento máximo de azúcares reductores, se obtuvo con un cociente SO_4H_2 / m.seca = 7,6 y empleando un período de prehidrólisis de 3 horas. Fué de 67,5 % sobre madera seca.-

2ª) Con la técnica adoptada, la relación óptima resultó ser de 1,13. Pequeñas disminuciones del cociente, ocasionaban un brusco descenso en la cantidad de azúcares reductores obtenidos que, por otra parte, prácticamente no aumentaban al emplearse grandes excesos de SO_4H_2 .-

3ª) Para cocientes bajos de SO_4H_2 / m.s., el rendimiento aumentaba notablemente con el tiempo de prehidrólisis:

coc. SO_4H_2 / m.s. = 1,13	1 hora	34 %
	3 "	48 "
	16 "	55 "

4ª) Para cocientes mayores, la destrucción de

coc. SO_4H_2 / n.s. = 7,6	1 hora	63,5 %
	3 "	66 "
	16 "	53 "

5º) Concentración de SO_4H_2 : Empleando SO_4H_2

de 80 % en vol. se observó que:

- a) los rendimientos son mayores que con ácido de 72 % para iguales cantidades de SO_4H_2 en peso.-
- b) el ataque es más fácil y requiere menor presión mecánica.-
- c) el cociente 1,13 resultó ser también, el más apropiado.-
- d) trazando una curva representativa de la variación de rendimientos en función de los logaritmos de los tiempos conservando constante el cociente 1,13, se ve que a partir de las 16 horas tiende a ser una recta paralela a las abscisas.-

6º) El desdoblamiento de las dextrinas formadas durante el tratamiento con cantidades reducidas de SO_4H_2 y con la técnica empleada, es total.-

7º) Para mejorar las cantidades de azúcares reductores obtenidos, es necesario mejorar las condiciones de formación de las dextrinas (sea por intensa presión, por tratamiento previo del aserrín, etc.).-

8º) Dilución durante la hidrólisis. Se observó un máximo en la zona del 3-4 %.-

9º) Tiempo de hidrólisis. No son necesarias 5 horas de calentamiento a reflujo. Se pueden disminuir éstas hasta 2 horas, con una variación muy pequeña en el rendimiento.-

FERMENTACION

De las experiencias de fermentación efectuada, se dedujo que:

10º) De cinco cepas vigorosas y de distinto origen de *S. cerevisiae* probadas, la más activa resultó ser la NRRL 567 procedente de dos laboratorios de la Northern Regional Research de Peoria.-

11º) Los rendimientos máximos, superiores al 80 % de fermentescibilidad, se registraron con mostos diluidos.-

12º) En mostos de mayor concentración el poder fermentativo de la cepa mencionada, resultó ser muy bajo, no aumentando al ser sometidos a un arrastre con vapor de H₂O.-

13º) Con la inoculación sucesiva de levaduras en medios de cultivo de melaza y cantidades crecientes de azúcar de madera, se registró un aumento en el poder fermentativo de los mostos concentrados.-

HIDROLISIS EN DOS ETAPAS

Las experiencias que tendieron a reproducir el método Giordani Leone, indicaron que:

14º) El rendimiento en azúcares reductores totales, es análogo al obtenido en la hidrólisis directa.-

15º) El consumo de SO₄H₂ concentrado es menor en un 35 % que en la de esta última.-

16º) El poder fermentativo del mosto obtenido por hidrólisis del aserrín residual del autoclave, es muy alto, aún en soluciones concentradas (94 %).-

17º) No es necesario someter a este último a un arrastre con vapor de H_2O .-

18º) La fermentación directa de los hidratos de carbono fácilmente hidrolizables obtenidos por lixiviación de la madera tratada a presión con SO_4H_2 diluido, ha sido prácticamente nula.-

19º) Con levaduras adoptadas al medio, en soluciones sometidas al arrastre con vapor de H_2O , la actividad fermentativa aumentó, aunque sin alcanzar valores de significación.-

DOSAJE DE AZUCARES REDUCTORES

Se han probado los métodos de Fehling - Kausse-Bonnans y Lane y Eynon, llegándose a la conclusión de que el método de F.C.B. da resultados altos y poco concordantes en la estimación de los azúcares reductores de la madera y que el método de Lane y Eynon resulta más eficaz para dicho propósito.-

Maderas ensayadas

De las fuentes celulósicas empleadas, se concluye que:

20º) El sauce álamo y el álamo A. Mussolini, sometidos a la hidrólisis sulfúrica, dan las mismas cantidades de azúcares reductores.-

21º) El bagazo, por hidrólisis directa con SO_4H_2 concentrado (80 %) produce aproximadamente 62 % de azúcares reductores, de los cuales, un 60 % son fermentescible.-

RECUPERACION DEL SO_4H_2

Se ensayó una recuperación del SO_4H_2 por extracción con alcohol etílico, cuyas ventajas se han analizado.-

Se logró recuperar hasta un 68,9 % del ácido sulfúrico empleado inicialmente, sugiriéndose las formas de recuperar el alcohol empleado, absorbido en las dextrinas y el disuelto con el SO_4H_2 .-

CB.

-----oo000oo-----

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'M. S. ...', is written over the end of the separator line.

- (27) - Rapin-Helv. Chem. Acta 22-72-5-1939-
- (28) - A. Mondelli Tesis (1943)
- (29) - H. Luers, Fries, etc. Z.Spiritusind 60-7-1937-C.A.31-7190
- (30) - Harris y Sherrard - Ind.Eng. Chem. 37-21-1945
- (31) - W. Peterson Snell y Frazier-37-30-1945
- (32) - H. Leonard y G.J.Hagney- 37-390-1945-
- (33) - C.A.14-3193
- (34) - C.A. 17-1327
- (35) - P.Leone-Annali di Chimica Applicata 344-1931
- (36) - C.A. Brownw y W.Z. Zerban-"Physical and Chemical Methods of Sugar Analysis (1941)
- (37) - "Precis de Chimie Analitique" Denuges pag. 563
- (38) - Lane y Eynon Jour.of the Soc. of Chem.Ind.42-321-26/1/1923
- (39) - R.L.Kenny y M.A. Fill The Analyst 64-420-1939-
- (40) - J.W.Dunning y E.C.Lathrop -Ind.Chem. 37-25-1945-
- (41) - H. Dreyfus British P. 436,877-Oct.21 1935-C.A.30-1998
- (42) - Canadian.P.319358 Jun.26-1932
- (43) - Senderens Compt.Rendues 181-69-1925
178-1412-1924
- (44) - Senderens Comp.Rend. 182-612-1926
183-839-1926
- (45) - Rubens-Schmidt Scientia-Año 15-69-N1 pag.33-Marzo 1948
- (46) - J.Soc.Chem.Ind.67-74-1895
- (47) - Faith W.L.Ind.Eng.Chem. 37-9-1945-
- (48) - Valverde Tesis (1947)
- (49) - Ang.Vera Anal.Enseñan.Agric.Año 3-Vol.3-12-1941
- (50) - J.M.Jozani "Consideraciones sobre el A.M." Parafía 1944-
- (51) - Anos Barañao-Dir.de Agri.Gan. e Ind. La Plata - 1942-
- (52) - Milans Rev.de la Asoc.Ruraldel Uruguay-Año 64-nº5.5.1937
- (53) - W. Gross Ind. y Química Vol. 5 Nº 1 febrero 1942

B I B L I O G R A F I A

- (1) - "Technology of cellulose esters"-Vol.1-pag. 96 (1921)
- (2) - Z. Angew. Chemie 46-2353 (1908)
- (3) - Eckstrom - Tec. Chem. Jour. 326-1908
- (4) - Ost y Wilkenings - J. Soc. Chem. Ind. 29-688-1910
- (5) - M. Giordani - La chimica e l'industria XXI-nº 5-17-265-1939
- (6) - F.W. Kressmann Jour. Ind. Eng. Chem. 6-625-1914-
- (7) - F.W. Kressmann Jour. Ind. Eng. Chem. 7-920-1915-
- (8) - E.C. Sherrard 15-611-1923
- (9) - E.C. 14-948-1922
- (10) - Meunier-Comp. Rend. Cong. Comb. liq. 642-1922
- (11) - Prescott y Dunn "Industrial Microbiology" - pag.56
- (12) - R. Labriola Chemia - 13-167-1943
- (13) - "Chemistry of Wood" L. Wise - 1944
- (14) - "Cellulose Chemistry" Heuser pag. 1 - 1944
- (15) - W.S. Denhan y H. Woodhouse - J. Chem. Soc. 103-1785-1913-
- (16) - W.S. Denhan y H. Woodhouse - J. Chem. Soc. 105-3357-1914
- (17) - J.C. Irvine y E.L. Hirst - J. Chem. Soc. 123-529-1923
- (18) - P. Sherer y R.E. Hussey J. Am.ChemSoc.53-2344-1931
- (19) - W.S. Denhan y H. Woodhouse - J. Chem. Soc. 111-244-1917
- (20) - Haworth - Hust - J. Chem. Soc. 119-193-1921-
- (21) - L.E. Wise - Ind. Eng. Chem. 15-711-815-1923-
- (22) - Levy-Houlot- "Lanalyse Immediate des bois"- 1946-
- (23) - J.W.Saeman - Ind. Eng. Chem. 37-43-1945-
- (24) - Ind. y Química - nº 5 - Vol.14- Nov.1942
- (25) - "The Yeasts" Alexandre Guillermond-pag. 56-81
- (26) - "Alcoholic Fermentation" Harden (1923)

91.-

(54) -Lange - 1371

(55) - Tobal Geografia- 359- 1937

(56) → Leporatti tesis-1948-

-----ooOoo-----

CB.-

I N D I C E

Capítulo I	
INTRODUCCION- Hidrólisis de la madera-Panorama mundial- Panorama argentino-Explotaciones forestales-Varietades...	1
Capítulo II	
PRINCIPALES COMPONENTES DE LA MADERA- Celulosa- Identidad de las celulosas de madera y algodón- Hemicelulosa-Lignina-Función-Constitución de la lignina Acción del SO_2H_2 sobre la celulosa.....	4
Capítulo III	
HIDROLISIS ACIDA DE LA MADERA-Antecedentes-Acción de los ácidos sobre la madera-A) Procesos con ácido diluido- Generalidades-Proceso Scholler-Interpretación teórica.- B) Procesos con ácido concentrado-Proceso Bergius-Proceso Giordani-Leone.....	
Capítulo IV	
FERMENTACION ALCOHOLICA DE AZUCARES DE MADERA-Levaduras- Caracteres morfológicos-Composición química-Reproducción- Nutrición de las levaduras-Fermentación alcohólica-Azúcares fermentescibles- Productos obtenidos-Fermentación de azúcares de madera-Agente desintoxicante- Calentamiento-Concentración de azúcares- Adsorción.....	
Capítulo V	
ANALISIS DE MADERAS-Dosaje de la celulosa-Dosaje de pentosanos- Dosaje del furfural con floroglucina.....	
Capítulo VI	
INTRODUCCION Y PARTE ANALITICA-Introducción-Elección del método hidrolítico- Dosaje de la celulosa-Dosaje de pentosanos-Dosaje del furfural-Determinación de azúcares reductores.....	
Capítulo VII	
HIDROLISIS SULFURICA EN UNA ETAPA-Técnica adoptada-Variables- Relación SO_2H_2 /madera seca-Introducción-Experiencias realizadas- Resultados y conclusiones Tiempo de prehidrólisis Concentración de SO_2H_2 Dilución de hidrólisis-Tiempo de hidrólisis- Discusión de resultados-Conclusiones.....	
Capítulo VIII	
Fermentación-Parte experimental-Técnica I-Técnica II-Mostos concentrados- Adaptación al medio.....	

Capítulo IX

HIDROLISIS EN DOS ETAPAS- EXPERIENCIAS CON BAGAZO- Hidrólisis en dos etapas-Parte experimental-Técnica-Fermentación-Determinación de alcohol-Introducción y parte experimental-Hidrólisis y fermentación del bagazo-Introducción y parte experimental-Fermentación-..... 74

Capítulo X

RECUPERACION DEL SO_2 -Introducción-Conclusiones-Parte experimental-Técnica-Inconvenientes..... 80

CONCLUSIONES..... 85

BIBLIOGRAFIA..... 89

CB.-

-----00000000-----