Biblioteca Digital
F C E N - U B A

BIBLIOTECA CENTRAL LUIS F LELOIR
BIBLIOTECA CENTRAL LELOIR
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES UBA

Tesis de Posgrado

Estudio sobre características de materiales celulósicos anuales del país para la industria del papel

Cassel, Carlos Alfredo

1954

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas 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:
Cassel, Carlos Alfredo. (1954). Estudio sobre características de materiales celulósicos anuales del país para la industria del papel. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0791_Cassel.pdf

Cita tipo Chicago:
Cassel, Carlos Alfredo. "Estudio sobre características de materiales celulósicos anuales del país para la industria del papel". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1954.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0791_Cassel.pdf

EXACTAS UBA
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

UBA
Universidad de Buenos Aires

Dirección: Biblioteca Central Dr. Luis F. Leloir, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires. Intendente Güiraldes 2160 - C1428EGA - Tel. (++54 +11) 4789-9293

Contacto: digital@bl.fcen.uba.ar

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

ESTUDIO SOBRE CARACTERISTICAS DE MATERIALES CELULOSICOS ANUALES DEL PAIS PARA LA INDUSTRIA DEL PAPEL.-

RESUMEN DE TESIS

CARLOS ALFREDO CASSEL

Nuestro país cuenta con recursos celulósicos que pueden ser aprovechados para las industrias del papel, de cartones y corrugados. Actualmente se hace uso de la paja de trigo y en un año llegaron a producirse 62.000 toneladas por el proceso soda-cloro del ingeniero POMILIO a partir de ese material.

Actualmente se estudian las posibilidades que presentan otras plantas y se tratan de emplear los desechos de cereales y del bagazo. A partir de este último material se han obtenido buenos rendimientos y está a punto de instalarse en Tucumán una fábrica que ha de aprovechar ese importante recurso.

Después de la extracción del jugo de la caña de azúcar queda una parte fibrosa. A ésta se la denomina bagazo. Se obtiene un rendimiento de 120 Kgs. por tonelada de caña molida pero es necesario someter al bagazo a un tratamiento preventivo para evitar su descomposición. Se obtienen, por los procedimientos de la soda y del sulfato, buenos papeles para libros y para escribir. También se obtienen buenos rendimientos mediante el pro-

Res. de Tesis 791

ceso que emplea ácido nítrico.

RASTROJOS DE MAIZ:

Las fibras relativamente largas que predominan en la cubierta exterior son las mejores para papel. Se efectúa un fraccionamiento mecánico de las fibras y de esta manera se obtienen mejores pulpas. Mediante mezclas adecuadas puede emplearse el producto de cocción del tallo entero para fabricar papel secante.

PAJA DE ARROZ:

Se obtiene un rendimiento del 70% en la fabricación de cartones. La mezcla de fibras cortas y largas rinde un papel de calidad regular mientras que las largas, si se mezclan con pastas resistentes, dan un papel para libros de buena calidad.

PAJA DE TRIGO:

Rinde una pasta de buena calidad en proporción del 40-41% con respecto a la paja. Por cada kilogramo de pasta blanqueada son necesarios un Kwh, 350 litros de agua y 4 Kgs. de vapor. La pasta puede emplearse en todo tipo de papeles, variando la proporción en que se emplea.

Las pajas de avena, cebada y centeno producen una buena pasta, mejor aún que la de trigo pero presentan una dificultad en su utilización que radica en el elevado costo de transporte debido a la baja densidad de cultivo.

Los usos de la celulosa son numerosísimos. A partir de ella se obtienen el rayón o seda artificial, el celofán, los explosivos del tipo del algodón pólvora, plásticos, etc.

Sin mayores alteraciones la celulosa interviene en las fibras textiles (algodón, lino, etc.) y en la pulpa papelera.

En las industrias en las cuales la celulosa es alterada en su composición juega un rol muy importante el contenido en alfa-celulosa. Como ejemplo, en la fabricación del rayón se requiere un porcentaje que varía entre el 88 y el 92%.

La resistencia de la celulosa se determina en condiciones standard. Es necesario fabricar una hoja de papel en condiciones determinadas y sobre ésta se han de efectuar los ensayos.

Se toma una cantidad de muestra establecida y una vez humedecida se desintegra en un molino especial, que puede contener una bola pesada que ocupa todo el cilindro de trabajo u hojas helicoidales afiladas. La pasta resultante se mezcla con agua y se obtiene la hoja de papel mediante succión en un cilindro que tiene en su base una malla especial, que permite el desagüe. Las hojas obtenidas se someten a presión suave sobre papeles secantes y luego son sometidas a presión hidráulica durante varios minutos. Se llevan a estufa, acondicionándolas con planchas de acero para evitar que se ondulen y luego se dejan durante varios días en un ambiente a 21º C y con un 65% de humedad.

Con las hojas resultantes se hacen los ensayos de resistencia a la tracción mediante un dinamómetro que registra el máximo esfuerzo realizado en el momento de romperse una tira de papel de largo y ancho específico.

Se denomina longitud de ruptura al largo que debiera tener la tira para romperse por su propio peso.

Para saber si una fibra puede ser utilizada con buenos resultados es necesario también hacer determinaciones de su largo y ancho. Se efectúan con el microscopio, provisto éste de una escala micrométrica de ocular. El desfibrado del material se realiza dejándolo durante 48 horas en hipoclorito y ayudando mecánicamente al desfibrado mediante una agitación con perlas de vidrio.

Las determinaciones químicas realizadas sobre los materiales empleados en este trabajo son: humedad, solubilidad en agua fría y caliente, en éter etílico y en alcohol-benzol, lignina, celulosa, alfa-celulosa, cenizas y pentosanos

La humedad se determina en estufa a 105º C.

Las solubilidades en éter etílico y en alcohol-benzol se realizan en el aparato de TWISSELMAN, que permite una cómoda recuperación del solvente. La lignina se separa tratando la fibra durante cuatro horas con H_2SO_4 al 72% e hirviendo a reflujo con una concentración del 3% de ácido. El insoluble se hara con agua caliente y se pesa. Es conveniente dejar reposar el pp. durante 1-2 días para una mejor filtración.

Para la determinación de celulosa se procede según el método de NORMAN y JENKINS. Se introduce una modificación; se centrifuga antes de filtrar y se hacen pasar sólo los líquidos al filtro. Cuando se trabaja en medio ácido se añade sulfito hasta que se produce la coloración purpúrea producida por la lignina.

El tratamiento consiste en dejar la sustancia con hipoclorito neutro y luego hipoclorito con ácido sulfúrico, precediendo siempre cada uno de estos tratamientos con una ebullición con sulfito de sodio al 3%. Es necesario hacer la determinación de humedad en muestra aparte y extraerla previamente con alcohol benzol.

Destilando la muestra con HCl al 12% y precipitando con floroglucina se determinan pentosanos multiplicando el peso del precipitado por el factor correspondiente a los tallos de KRÖBER.

Los resultados obtenidos señalan que los materiales analizados pueden ser utilizados para la industria celulósica efectuando previamente determinaciones físicas sobre la hoja de papel obtenida en condiciones standard.

DETERMINACION DEL LARGO Y ANCHO DE FIBRA

BAGAZO	Largo máximo 2,00	Ancho máximo 0,025
	Largo mínimo 0,47	Ancho mínimo 0,008
	largo medio 1,15	Ancho medio 0,016

ARROZ	Largo máximo 2,00 - Ancho máximo 0,012	
	Largo mínimo 0,27 - Ancho mínimo 0,008	
	Largo medio 0,84 - Ancho medio 0,011	
MAIZ	Largo máximo 3,27 - Ancho máximo 0,033	
	Largo mínimo 0,45 - Ancho mínimo 0,021	
	Largo medio 1,17 - Ancho medio 0,028	
CENTENO Villanueva Bs.As.	Largo máximo 1,27 - Ancho máximo 0,029	
	Largo mínimo 0,51 - Ancho mínimo 0,004	
	Largo medio 0,89 - Ancho medio 0,012	
TRIGO Villanueva Bs.As.	Largo máximo 1,74 - Ancho máximo 0,025	
	Largo mínimo 0,46 - Ancho mínimo 0,008	
	Largo medio 0,98 - Ancho medio 0,017	
TRIGO San José de Esquina-S.Fe	Largo máximo 1,37 - Ancho máximo 0,021	
	Largo mínimo 0,69 - Ancho mínimo 0,004	
	Largo medio 0,98 - Ancho medio 0,012	

RELACIONES ENTRE LARGO Y ANCHO DE FIBRA

BAGAZO	72
ARROZ	77
MAIZ	42
TRIGO (Villanueva)	58
TRIGO (San José de Esquina - S.Fe)	81
CENTENO	74

LABOR EXPERIMENTAL - RESULTADOS OBTENIDOS

MUESTRAS ANALIZADAS

1: Sudan Grass - Río Segundo

2: Centeno - Villanueva - Bs.As.

3: Trigo - Villanueva - Bs.As.

4: Trigo - San José de Esquina - S. Fe

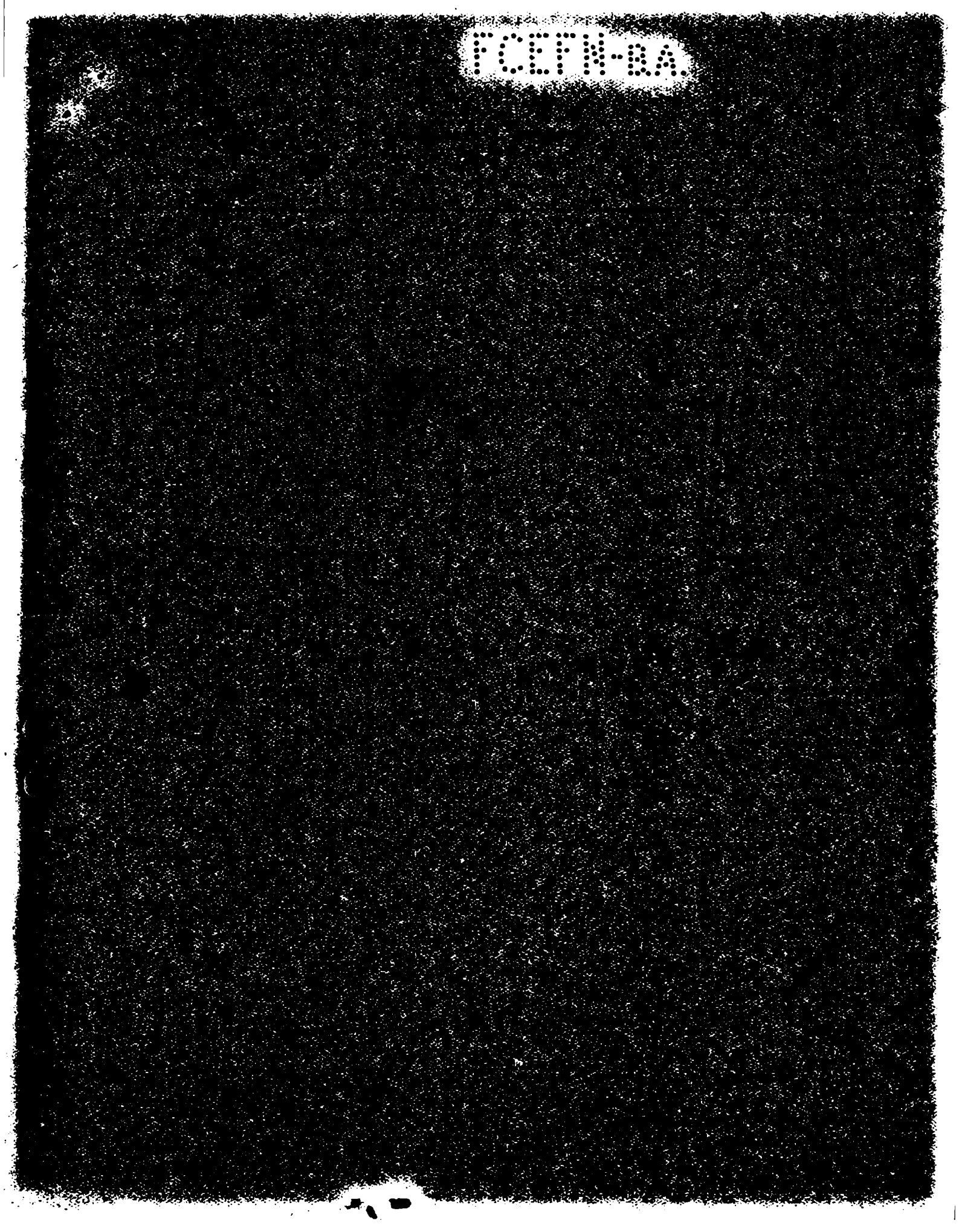
5: Arroz

6: Maíz

7: Bagazo

MUESTRA	1	2	3	4	5	6	7
Humedad	10,88	10,37	11,79	10,83	7,19	9,32	8,11
Sol.agua fría	8,66	11,79	8,56	6,86	7,67	12,70	2,80
" agua caliente	18,50	16,09	15,74	11,67	12,77	17,89	5,89
" éter	4,27	2,37	2,73	3,12	1,91	2,15	1,64
" alcohol-benceno	9,47	7,67	8,85	6,36	2,92	6,97	4,00
Cenizas	9,52	10,60	9,38	15,36	21,28	6,23	3,91
Pentosanos	25,15	23,64	24,90	25,56	19,54	23,34	26,60
Lignina	20,95	22,91	26,55	24,23	26,10	16,25	20,58
Celulosa	49,33	54,86	51,45	51,21	55,01	50,48	75,58
Alfa-celulosa	66,88	66,49	72,67	67,31	67,52	70,42	66,04

Carlos A. Cassel


PCFTR-BA

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES

FCEN-BA.

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

T E S I S

ESTUDIO SOBRE CARACTERISTICAS DE MATERIALES CELULOSICOS ANUALES DEL PAIS PARA LA INDUSTRIA DEL PAPEL.

TESIS 791

Presentado por:

C A R L O S A L F R E D O C A S S E L

Para optar al título de DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS

A Ñ O 1 9 5 4

Tesis 791

Deseo agradecer al Doctor ANDRES D. FORTUNATO el interés y la colaboración que ha tomado en la ejecución de este trabajo, realizado en los laboratorios del Instituto Tecnológico y de la firma OCEFA a los cuales también deseo dejar constancia de mi agradecimiento.-

P L A N D E T E S I S

1: Palabras previas.-

2: Constitución y propiedades de la celulosa.-

3: Fuentes de celulosa.-

4: Usos y aplicaciones.-

5: Estudio de los métodos empleados para el análisis de derechos del agro.-

6: Labor experimental; determinaciones realizadas.-

7: Conclusiones.-

8: Bibliografía.-

PALABRAS PREVIAS

Con el correr del tiempo la industria está afianzándose en nuestro país. Se fabrican nuevos productos y se amplía el campo de materias primas. A este último aspecto está dedicado este trabajo. La celulosa, material básico en la fabricación de tantos artículos, se produce en nuestro suelo a partir de diversas fuentes. Se utilizan desechos de trapos, paja de trigo y está a punto de instalarse una fábrica que la obtendrá del bagazo.

Varios vegetales pueden proporcionar la celulosa y por ello se ha deseado analizarlos para ir comparando sus contenidos y propiedades generales.

Los métodos que se aplican al análisis de los desechos de cereales son los habitualmente utilizados para analizar la madera. De los procedimientos usados se eligió para hallar el contenido celulósico el de NORMAN y JENKINS que brinda los resultados más aproximados al de CROSS y BEVAN, tomado siempre como referencia en la literatura.

Los resultados obtenidos dan a entender que las perspectivas técnicas son favorables y que los materiales estudiados pueden introducirse en la industria de acuerdo a los rendimientos obtenidos aunque no significa ello que sea económicamente favorable, debido a la baja densidad de cultivo y al costo elevado del transporte.-

NATURALEZA DE LA CELULOSA

La celulosa puede ser considerada como un alto polímero, constituídas sus unidades estructurales por un anhídrido de la glucosa. Se estima que la naturaleza produce este polisacárido en forma de molécula de cadena larga, posiblemente por condensación y deshidratación de la glucosa.

Tal como existe en las plantas o aislada la celulosa posee una estructura física compleja que se manifiesta de manera diversa; por ejemplo, como polo en el algodón o en fibras como en la madera. Se considera que se trata en éstos, como también en otros casos, de un gran número de cadenas del anhídrido de la glucosa dispuestas en forma más o menos paralela entre sí y estabilizadas lateralmente por valencias secundarias o por uniones H-OH entre grupos oxhidrilos opuestos. Existe también la posibilidad de que existan uniones primarias entre las cadenas.

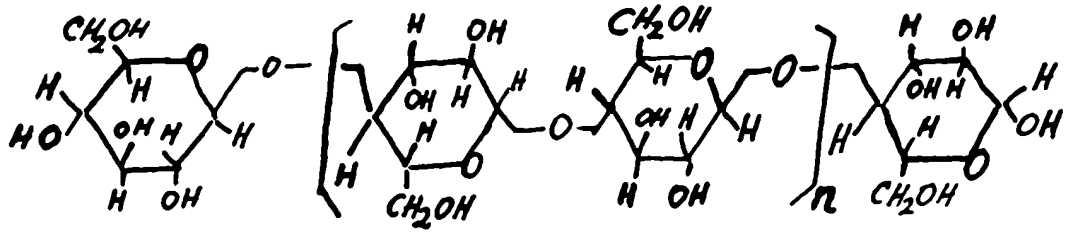
El análisis con rayos X demuestra que la celulosa posee una estructura cristalina. Los agrupamientos de cadenas se conciben como unidades sub-microscópicas hipotéticas de longitud variable pero de ancho y espesor constante. A estos agrupamientos se los denomina micelas. Estas a su vez se agrupan en fibrillas constituyendo las fibras visibles ya al microscopio.

Al definir el término "celulosa" debe distinguirse entre la que se encuentra en las plantas y la que se aisla puesto que en las plantas puede estar combinada con otros constitu-

yentes no celulósicos y no sólo mecánicamente asociada. Mediante la aislación y subsiguiente purificación se obtiene una celulosa prácticamente pura. De esta manera, en la celulosa aislada la naturaleza de ciertos grupos podría ser diferente de aquellos que intervenían en la unión con los componentes no celulósicos. Más aún, hasta el presente no ha sido logrado un método por el cual pueda obtenerse la celulosa de sus diversas fuentes sin destruir un cierto número de enlaces en las uniones de las unidades de glucosa. Por ello, se considera que la celulosa aislada posee una cadena más reducida que la natural.

La fórmula actualmente aceptada para la cadena celulósica es el resultado de más de cien años de investigación acerca del comportamiento de la celulosa frente a los reactivos más variados.

Las reacciones son semejantes a las que ocurren con azúcares simples. Como todos menos uno de los grupos potencialmente reductores están envueltos en enlaces glucosídicos dentro de la cadena la celulosa carece del pronunciado poder reductor característico de los azúcares.



La fórmula condensada, suponiendo que la cadena es abierta y que los dos grupos finales son diferentes de los demás

es la siguiente:

$$C_6H_{11}O_6-(C_6H_{10}O_5)_n-C_6H_{11}O_5$$

pero la longitud de la cadena hace imposible verificar la presencia de los grupos finales por análisis elemental.

Los oxhidrilos libres reaccionan como en los alcoholes para formar compuestos de adición con los ácidos y algunas sales complejas. Bajo condiciones especiales reaccionan tambien con sodio metálico para formar compuestos similares a los alcoholatos (celulosatos). Pueden producir también ésteres y éteres y por oxidación se convierten sucesivamente en grupos aldehídicos y carboxílicos. En todas estas reacciones la celulosa se comporta como un polialcohol alifático.

Se no se mantiene un control estricto la introducción de nuevos grupos y la oxidación son acompañadas por un ataque hidrolítico de los vínculos glucosídicos resultando así un acortamiento de las cadenas. No se pierde el carácter celulósico debido a que poseen una longitud suficiente como para soportar bastantes cortes sin perder su categoría de polímero.

En realidad, la celulosa puede considerarse representada no sólo por cadenas del anhídrido de la glucosa. Bajo determinadas condiciones la celulosa revela la presencia de grupos carboxílicos. Esto puede interpretarse suponiendo que ha habido una oxidación de grupos reductores en potencia o también grupos alcohólicos de la cadena. La oxidación de grupos oxhídrilos pri-

parios en el anhídrido de la glucosa conduce al ácido poliglucourónico. En una segunda fase la naturaleza podría convertirlo en xilano por descarboxilación. Que esto sea posible se supone debido a que en muchas plantas se encuentran constantemente asociados a la celulosa el xilano y el ácido poliglucourónico. Esto también explicaría la dificultad en la liberación de celulosa de la madera o de pajas de cereales sin degradar en algo los constituyentes celulósicos.

La hidrólisis completa de la celulosa da sólo glucosa. El rendimiento es el teórico siempre que se proceda controlando cuidadosamente la hidrólisis o acetólisis (hidrólisis con simultánea acetilación de sus productos).

Por síntesis común de laboratorio no ha sido posible unir el anhídrido de la glucosa en cadenas de más de tres unidades. Sin embargo, pueden obtenerse cadenas largas por síntesis bacteriana. El producto de la reacción: celulosa bacteriana, posee el mismo peso molecular y la misma estructura submicroscópica que la celulosa natural de las plantas.

El peso molecular puede ser determinado de varias maneras. Varía de acuerdo al material de obtención y al proceso de aislamiento. De esta manera, poseen diferentes pesos moleculares las celulosas obtenidas del algodón, de la madera y las regeneradas de sus soluciones.

Es también probable que aún en la misma planta la celulosa se encuentre en cadenas de longitud diversa y que el peso

molecular de una determinada preparación represente sólo un valor medio

FORMACION DE CELULOSA EN LAS PLANTAS

De acuerdo a los estudios realizados se supone que las plantas sintetizan carbohidratos a partir de anhídrido carbónico y agua mediante una reacción fotoquímica.

La planta, bajo la influencia de la luz, toma el anhídrido carbónico del aire mientras que en ausencia de ella libera oxígeno. Una vez que comienza la iluminación la relación de CO_2 a oxígeno - llamada cociente de fotosíntesis - se acerca a un valor constante que ha sido aceptado como evidencia de que el proceso consiste en una reducción cuantitativa del anhídrido carbónico a carbohidratos. Se conoce poco acerca de las reacciones intermedias aunque hay varias hipótesis.

Una de las más antiguas es la de von BAEYER que supone que el dióxido de carbono, bajo la influencia de la luz y en presencia de clorofila se reduce a monóxido por la acción del hidrógeno -proveniente éste, probablemente, de la disociación del agua- y luego a formaldehido. En presencia de agua este último estaría como un derivado: el metilen-glicol $CH_2(OH)_2$ y se interpreta la formación del azúcar como el resultado de una condensación con pérdida de agua.

$$6 \quad CH_2(OH)_2 - 6H_2O \rightleftarrows CH_2OH-(CHOH)_4-COH$$

La suposición de que el formaldehido es un pasaje intermedio en las reacciones que conducen a la formación de un azúcar se basó en el hecho de que el trioximetileno (producto de condensación del formaldehido) se polimeriza por la acción de los álcalis para producir un azúcar.

La hipótesis de von BAEYER tiene puntos flojos. Aparte de la dificultad de contar con un álcali para la conversión del formaldehido en azúcar la presencia del formaldehido como tal envenena la vida vegetal - aunque algunas plantas llegan a asimilarlo -. Por esta razón es necesario que se halle en forma de un producto no venenoso o que inmediatamente se polimerice.

Según WILLSTÄTTER y STOLL la clorofila desempeña un rol esencial en la fotosíntesis. Suponen estos autores que se realiza una combinación entre la clorofila, el dióxido de carbono y el agua y se produce un carbonato que bajo la influencia de la luz se redispone para formar un peróxido de clorófila-formaldehido. Por acción enzimática este compuesto se descompone regenerando la clorofila y produciendo oxígeno y una forma activa del formaldehido que inmediatamen e se polimeriza a carbohidrato.

A partir de anhídrido carbónico y agua se ha podido obtener formaldehido por acción de la luz blanca o ultravioleta y la presencia de sustancias coloreadas que pueden formar compuestos de adición con el ácido carbónico estimula la reacción Por otra parte, se ha demostrado que los ésteres del ácido car-

bónico con la clorofila producen formaldehído en determinadas condiciones como consecuencia de una reducción de los grupos carboxilos esterificados.

Aunque estas observaciones soportan la teoría de WILLSTÄTTER y STOLL las experiencias realizadas con carbono radioactivo parecen alejar la idea del formaldehído como etapa intermedia. En cambio, parece ser que es el carboxilo el primer producto de la reducción del CO_2. Esta reducción es una reacción de equilibrio, toma lugar en ausencia de luz y es probablemente catalizada por enzimas. Puede ser considerada como un paso anterior a la fotosíntesis y expresada por la reacción

$$RH + CO_2 \rightleftarrows R\text{-}COOH$$

Considerando que la celulosa puede ser sintetizada por acción bacteriana a partir de azúcares y que puede producirlos por actividad también de bacterias y hongos parece probable que esos azúcares sean entonces las fases intermedias en la fotosíntesis.

A pesar de la abundancia de datos experimentales no es posible saber cual azúcar es el primero que llega a sintetizarse. Muchas razones favorecen la presunción de que es glucosa. Pero no hay experiencias que asevoren absolutamente esta consideración. Los trabajos de RUBEN y colaboradores parecen indicar que no son simples azúcares los inter-

medierios sino que directamente se producen polisacáridos de cadena larga. Podría expresarse entonces la reacción de fotosíntesis por la siguiente ecuación:

$$R\text{-}COOH + H_2O \xrightarrow{\text{Clorofila}} R\text{-}CH_2OH + O_2$$

Se adiciona entonces otra molécula de dióxido de carbono y se repite el ciclo formando cadenas largas. Parecería confirmar esta hipótesis el hecho de que el peso molecular del primer producto de fotosíntesis, detectado por su radioactividad, llegó a 1.000. Se realizaron estas experiencia con unas algas del tipo de la Chlorella pyrenoidosa.

El mecanismo de cadena larga se considera ventajoso termodinámica y cinéticamente. No se requiere polimerización de pequeñas moléculas que se encuentran en concentraciones extremadamente pequeñas. La hipótesis de grandes moléculas sugiere que los azúcares simples se forman por corte de las moléculas de larga cadena. De acuerdo a esto el almidón y la celulosa debieran considerarse como precursores de los azúcares simples. Una experiencia interesante apoya esta teoría. Cuando una superficie de óxido de niquel conteniendo una cierta proporción de óxido de talio absorbida en kieselguhr se ilumina con luz blanca en presencia de ácido carbónico se obtiene una sustancia que a 60º cambia rápidamente transformándose en un compuesto estable e incoloro. Por hidrólisis se obtienen azúcares reductores. Se trata entonces, probablemente, de un tipo de almidón. Este

procedimiento sería semejante al de la naturaleza utilizando superficies de óxidos metálicos en lugar de clorofila. En cuanto al origen del oxígeno que se produce en la fotosíntesis RUBEN y sus colaboradores opinan que procede más bien del agua que del anhídrido carbónico.

FRANK y HEIZFELD estudiaron la cinética química de la fotosíntesis y suponen que el proceso es mucho más complejo. En la reducción del dióxido de carbono suponen que se desarrollan ocho o más reacciones fotoquímicas con por lo menos siete productos intermedios. En cuanto al hidrógeno necesario para la reducción parece ser que proviene de la clorofila.

Si es cierto que se producen directamente cadenas largas serían entonces éstas las que la savia celular transportaría hasta llegar a depositarlas en algún lugar de la planta en forma de compuestos sólidos. Durante el transporte tendrían lugar más polimorizaciones. Podría ser así en el caso del almidón pero la celulosa es insoluble en agua así que podría formarse recién en la etapa final. En cuanto a las reacciones correspondientes nada se sabe. Es probable que las enzimas desempeñen un papel importante en estas transformaciones.

PROPIEDADES DE LA CELULOSA

Cuidadosamente purificada tiene un poder reductor bajo. Esta propiedad se determina mediante un procedimiento standardizado y empírico hallando el número de gramos de cobre metálico que se reduce de cúprico a cuproso por la acción de cien gramos de fibra seca. A esto se lo denomina "número de cobre" y en la celulosa purificada el bajo valor obtenido se atribuye al reducido porcentaje de grupos reductores.

Como sólo uno de estos grupos puede estar presente en el extremo de la gran cadena de la molécula de celulosa el poder reductor es mínimo.

Cuando la celulosa se trata con ácido los enlaces glucosídicos pueden llegar a romperse formándose cadenas más pequeñas, cada una de las cuales tiene el número de cobre correspondiente al grupo terminal.

Prácticamente puede considerarse el número correspondiente a la celulosa igual a cero. En cambio, una vez completada la hidrólisis a glucosa, tiene un número cercano a 300. Entre los extremos nombrados y acercándose a los inferiores se hallan las "hidrocelulosas", productos heterogéneos insolubles en agua fría. Pueden resultar tanto de un ataque severo como de uno relativamente moderado.

Independientemente del ácido que se utilice los cambios generales producidos en la celulosa son los mismos. Se producen aumentos en el número de cobre y en la solubilidad en álcali. Hay

una disminución en la resistencia a la tensión y en la viscosidad. La relación existente entre esas propiedades es muy estrecha. Cuando la carga de ruptura decrece en un 10 por ciento el número de cobre aumenta aproximadamente 0,25. No importa cual ha sido el tratamiento ácido. A cada número de cobre corresponde un determinada viscosidad.

Si la hidrocelulosa se calienta con solución de NaOH al 1% no sólo tiene lugar una peptización sino también una degradación química. Esto lo muestra el hecho de que una acidificación no causa la reprecipitación de la celulosa modificada. Más aún; después del calentamiento con la soda cáustica hay una pérdida en el número de cobre, una disminución de peso y un marcado aumento en la afinidad por el azul de metileno. Esto sugiere que los grupos reductores terminales han sido destruídos con la posible formación de grupos carboxilos y un acortamiento de la cadena celulósica. El mecanismo no es completamente claro pero, según parece, se trata de algo más que de una simple oxidación. Después del tratamiento alcalino las viscosidades y resistencias a la tensión pueden quedar inalteradas. Hay un intento de explicación que expresa que se produce un acortamiento de las cadenas y una solubilización de las más pequeñas. Desapareciendo éstos y quedando las otras la viscocidad no se alteraría debido a la compensación resultante.

STAUDINGER opina que en el caso de macromoléculas lineales como la de la celulosa la viscosidad de su solución di-

lufda es una medida del largo de su cadena. Si esta hipótesis es cierta entonces la viscosidad de los soles de hidrocelulosa es una función del largo promedio de los fragmentos de celulosa.

Especial énfasis debe ser dado al hecho de que todas las celulosas que han sido tratadas por ácidos o por sales producen hidrocelulosas. La resistencia a la tensión de éstas es siempre inferior al de la celulosa original. Por ello en la industria debe tratar de prevenirse la producción de hidrocelulosas o por lo menos de reducirlas al mínimo. Esta precaución se toma en los procedimientos al ácido de obtención de pulpas. Se efectúa siempre un lavado cuidadoso de éstas para evitar un ulterior debilitamiento de las fibras.

Por OXIDACION parcial la celulosa produce una mezcla de productos, algunos de los cuales son insolubles en agua fría. Este insoluble ha sido denominado oxicelulosa. Nunca es homogéneo y de acuerdo al método de obtención se tiene desde un polvo friable hasta una masa aparentemente fibrosa.

De acuerdo a la larga cadena de la molécula de celulosa se ve que teóricamente puede formarse un número infinito de productos por oxidación moderada. Los grupos alcohólicos primarios pueden ser convertidos en aldehídicos o carboxílicos. Los secundarios pueden ser convertidos en cetonas o lo que es más probable puede suceder una fisión en cualquier unidad entre átomos de carbono unidos a oxhidrilos secundarios con producción de dialdehídos.

Desde el año 1925 se ha realizado un estudio cuantitativo sistemático, utilizando reactivos y condiciones detalladamente especificadas. En ese año se describieron las condiciones de formación y propiedades de dos tipos bien diferenciados de oxicelulosa. A uno se lo denominó R (reductor) y al otro A. M. (tipo altamente absorbente con respecto al azul de metileno).

El R muestra un marcado ascenso en el número de cobre a medida que aumenta el consumo de oxígeno. Tiene poca afinidad por colorantes básicos tales como el azul de metileno y al ser calentado en soluciones alcalinas pierde peso y disminuye su resistencia tensil. Después del tratamiento alcalino tiene un número de cobre reducido y propiedades químicas semejantes a las de la celulosa inalterada aunque la viscosidad en cupramonio es mucho menor. Además, se colorea en amarillo por la acción de álcalis y reduce al nitrato de plata.

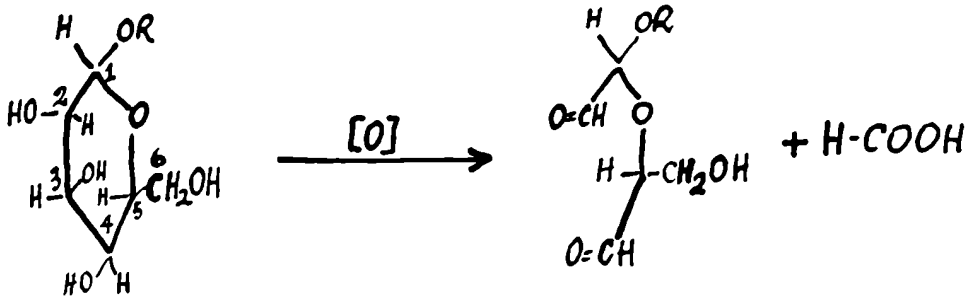
El otro tipo: AM, absorbe en alto grado el azul de metileno, no variando casi su número de cobre durante la oxidación. Tratando con la soda casi no pierde peso ni altera sus propiedades.

En general puede decirse que dado un cierto oxidante y un cierto consumo de oxígeno las oxicelulosas R se formarán en un ámbito ácido mientras que las AM lo harán en uno alcalino.

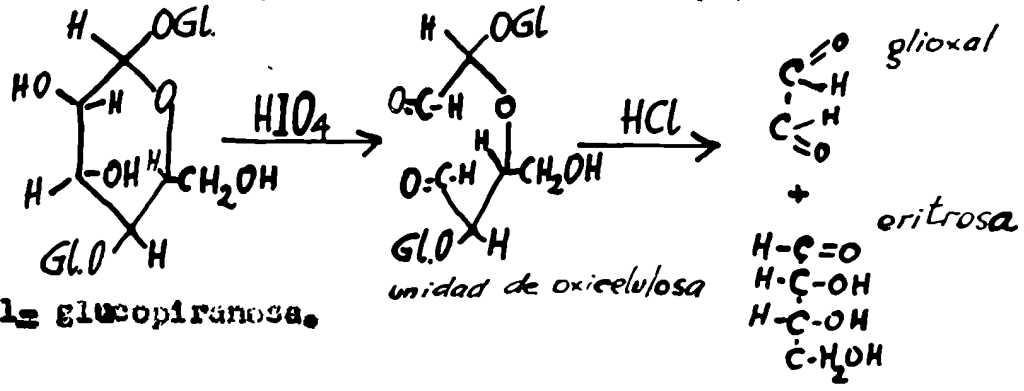
De acuerdo a DAVIDSON podrían explicarse las diferencias entre las oxicelulosas R y Am según lo siguiente: en el

caso de las R (formadas en medio ácido o neutro) la oxidación no llega en las primeras etapas a alterar el largo de la cadena. En cambio en las AM, preparadas por oxidación en un medio alcalino, la primera oxidación rompe los anillos de glucopiranosa (unidades del anhídrido de la glucosa) dentro de la cadena y los enlaces glucosídicos se sensibilizan y son fácilmente rotos por el álcali. Por ello puede decirse que se trata de una oxidación con subsiguiente tratamiento alcalino.

De acuerdo a trabajos presentados parece ser que el proceso que tiene lugar en la oxidación de un grupo individual dentro de la cadena es el siguiente:



Trabajando con ácido per-iódico, lentamente, se obtuvo una oxidelulosa insoluble en agua fría que poco a poco se solubiliza en agua hirviente. Por hidrólisis ácida se obtuvieron cantidades apreciables de eritrosa y glioxal.



Gl= glucopiranosa.

Es también importante para la industria el control de formación de oxicelulosa. En la manufactura de pulpa un exceso en el blanqueado da un papel disminuído en su resistencia. Los rendimientos en alfa-celulosa disminuyen si se ha sobrepasado el punto exacto de cloración o blanqueado Lo mismo sucede en el método de CROSS y BEVAN pues se obtienen resultados bajos si se prosiguen los tratamientos una vez que no se obtiene la reacción de la lignina. Esto se debe a la degradación de la oxicelulosa en soluciones alcalinas de sulfito.

ACLARACION: se denomina aquí A.M. a la oxicelulosa que en los textos ingleses se expresa como M.B. (methylene blue).

FUENTES DE CELULOSA - USOS Y APLICACIONES

La obtención de celulosa de maderas ha sido estudiada extensamente en varios países durante muchos decenios. Pero actualmente se trata de aprovechar al máximo los recursos naturales y se presenta el problema de encontrar nuevas fuentes de celulosa. Este estudio no está circunscripto a los países que carecen de riquezas forestales. Las plantas que se han añadido a la lista ofrecen posibilidades interesantes pues no sólo se trata de materia prima barata sino que se presentan facilidades de obtención de subproductos que abaratan el costo de producción de la celulosa. En Cuba al mismo tiempo que se obtiene ésta a partir del bagazo, las soluciones obtenidas de los tratamientos preliminares se emplean para la obtención de levadura. No se trata de un procedimiento despreciable ya que de cada 3,5 toneladas de bagazo se obtiene una tonelada de celulosa y media de levadura.

Y un estudio similar se hace en Austria pero como materia prima se utiliza la caña del delta del Danubio que se considera una fuente inexhaustible de pulpa y que podría llegar a austituir las dos terceras partes de la madera que se emplea en la industria.

A pesar de que la madera es el material más usado no es insustituible. De acuerdo al Ingeniero KUEHNE el bagazo rinde mucho más de acuerdo al volumen considerado. Un metro cúbico de

madera pesa término medio 400 Kgs. y ofrece como máximo unos 180 Kgs. de celulosa(45%) mientras que el mismo volumen de bagazo prensado pesa 800 Kgs. y puede rendir hasta el 70% de su peso (560 Kgs. aproximadamente) de celulosa.

Las pajas de cereales, los tallos de maíz y el bagazo azucarero son sólo una pequeña fracción de las materias primas posibles. Todas ellas fueron utilizadas en un principio sólo como combustible barato.

Pero lo que ha influído mucho en el progreso realizado en su conocimiento ha sido la necesidad de vivienda surgida con el aumento de población en muchos sitios en los cuales fué necesario introducir un material de construcción barato. Fué por esta razón que las pajas cerealeras y el bagazo se cocieron con cal y se prensaron para obtener planchas gruesas de material aislante. La industria privada y gubernamental llegó a entrever un nuevo horizonte de aplicación para esos desechos al llegar a relacionarlos más estrechamente con la madera. Es difícil cambiar técnicas tan afianzadas y por ello no se vieron tanto las ventajas que otros materiales podían ofrecer. Pero es lógico; no se pueden adaptar fácilmente las maquinarias empleadas para la madera para trabajar con pajas o bagazo. Por ello, la industria privada decidió aguardar hasta ver si las posibilidades compensaban económicamente. Uno de los grandes problemas consiste en el costo de recolección y transporte.

Utilizando bagazo no se presenta esta cuestión ya que el material está en grandes pilas como subproducto inmediato de la fabricación de azúcar. La única dificultad consiste en su facilidad de descomposición con el mal olor consiguiente pero tratamientos adecuados permiten la conservación del material durante un período superior a los seis años.

En cuanto a las pajas de cereales el costo de recolección dismimuyó con la introducción de maquinaria más moderna que, al mismo tiempo que recoge, comprime y embala el material. Cada cereal tiene sus características propias y diferenciales. Por ello, es conveniente considerar por separado cada uno de los que ofrecen posibilidades para nuestro país, dedicando también atención aparte al bagazo que parece ser el de mayor porvenir debido al elevado contenido celulósico y al costo tan reducido de transporte.

BAGAZO es la parte fibrosa de la caña de azúcar que queda después de la extracción del jugo. En la provincia de Tucumán se obtiene un rendimiento de 120 Kgs. por tonelada de caña molida que con los rendimientos normales equivale a seis toneladas por hectárea cosechada. Antes de pasar el bagazo a depósito es necesario someterlo a un tratamiento bacteriológico preventivo. Aplicandolo puede llegar a obtenerse industrialmente un rendimiento en celulosa del 60%. Pero, mientras que se ponen a punto los procedimientos, la mayor parte de la producción -por lo menos en EE.UU.- se dedica a la fabricación de las plan

chas de fibra tratada y prensada: Celotex (nombre de fábrica). Además, cociendo a presión la fibra con cal y revistiendo el producto con asfalto se produce un papel impermeable, resistente a la intemperie, que se utiliza para proteger las cosechas.

Los procesos de la soda y del sulfato brindan un buen papel, de excelente calidad. Se lo usa para libros y para escribir. Actualmente se estudian con interés las posibilidades de tratamientos con ácido nítrico con agua o alcohol pues proceden a presión ambiente y los rendimientos son alentadores a pesar de la necesidad de material ácido resistente.

RASTROJOS DE MAIZ: El tallo es heterogéneo en su estructura. La cubierta exterior está constituída por fibras relativamente largas, que pueden ser utilizadas. En cambio, el interior no sirve para la obtención de celulosa. Por ello, es necesario una separación previa a la cocción pues antes de que las fibras largas hayan completado su tratamiento la parte que corresponde al interior del tallo queda sobrecocida y el papel que se obtiene posteriormente presenta puntos transparentes. Es posible efectuar una separación de las tres fracciones: fibras cortas, fibras largas y pulpa interna. Para la fabricación de papel secante puede utilizarse la pulpa formada por cocción del tallo entero mezclando la pulpa resultante en proporción del 25-30% con la comunmente usada.

El rendimiento en pasta blanqueada es del 33%. Las fibras cortas son reacias al blanqueo y por ello la materia prima a tratar se fracciona de manera que haya un 13% de fibras largas

y un 29% de cortas sobre el peso total.

Se han obtenido buenos papeles para libros o similares, en los cuales no se exigen condiciones de resistencia.

El costo de la materia prima es conveniente y pueden obtenerse en nuestro país entre 3.600 y 12.000 Kgs. por hectárea, de acuerdo al método de corte. Por ello resultará conveniente su utilización más amplia ya que la habida hasta ahora ha sido sólo esporádica a pesar de las numerosas patentes otorgadas para su utilización.

PAJA DE ARROZ: En EE.UU. ya hay experiencias en las cuales con el proceso de la soda a presión se obtiene un rendimiento del 42% en celulosa. Para la obtención de cartones de baja calidad los tratamientos son menos enérgicos y por ello el rendimiento se eleva al 70%. Las fibras largas y cortas están en la proporción de 1:2. Mientras que las primeras son delgadas y de escasa resistencia las cortas son más duras brindando papeles resistentes. Utilizando ambas se obtienen papeles de escribir de calidad regular. Las largas dan un papel para libros de buena calidad si se mezclan con pastas más resistentes.

PAJA DE TRIGO: Se obtienen 1.200-1.800 Kgs. por hectárea. En el año 1940 se industrializaron en nuestro país 62000 toneladas de paja por el proceso POMILIO. El rendimiento en pasta blanqueada es del 40-41%. Son necesarios, por cada Kg., 350 litros de agua, un Kwh y 4 Kgs. de vapor. El costo aproximado es de $ 3,50/Kg.. La pasta que se obtiene es de buena calidad y se emplea en toda clase de papeles, variando la proporción

en que se emplea. Esta industria puede considerarse ya definitivamente arraigada en nuestro país.

PAJAS DE AVENA, CEBADA Y CENTENO: El rendimiento por hectárea es similar al del trigo. Según estudios realizados la celulosa obtenida es mejor todavía que la obtenida de aquél. La dificultad consiste en que los cultivos, radicados en su mayor parte en la Provincia de Buenos Aires son de baja densidad y se elevan los costos de industrialización.

Los usos de la celulosa son numerosísimos. A partir de ellas se obtienen el rayón o seda artificial, el celofán, los explosivos del tipo del algodón pólvora, los plásticos,etc.

En general puede hacerse una división de los productos obtenidos según que en ellos la celulosa se encuentre alterada o no.

Sin mayores cambios la celulosa interviene en las fibras textiles (algodón, lino, etc.) y en la pulpa utilizada en la fabricación del papel.

En las industrias en las cuales la celulosa es alterada en su composición juega un rol muy importante el contenido en alfacelulosa. Como ejemplo puede mencionarse la fabricación de rayón que requiere un porcentaje que varía entre el 88 y el 92%.

Los ésteres de la celulosa forman un grupo importante dentro de las materias primas necesarias tanto para pinturas al "duco" como para explosivos y materiales plásticos. Los más uti-

lizados son el acetato y el nitrato que tienen un campo de aplicación muy extenso.

En nuestro país los estudios están encarados especialmente hacia la producción del papel de diario. Se debe esto al elevado tonelaje que diariamente se consume y que es en gran parte importado con el consiguiente gasto de divisas. Las posibilidades de nuestro país son grandes. Si se llegaran a aprovechar los recursos naturales que están al alcance de nuestra mano podrían ir reduciéndose paulatinamente las importaciones. El problema económico reside principalmente en el costo del transporte que se agudiza en las zonas en las cuales es baja la densidad de cultivos de materiales celulósicos. Si se llegara a resolver esa situación de alguna manera, mediante maquinarias que abarataran el costo de recolección y embalaje y cooperativas locales que redujeran el trayecto a recorrer, podríamos llegar más adelante a producir gran parte del papel de diario que nuestro país consume.

DETERMINACIONES FISICAS

DETERMINACION DE LA REFRINGENCIA DE LA CELULOSA

En síntesis el método consiste en obtener una hoja de papel en condiciones predeterminadas. Sobre la hoja obtenida se hacen las determinaciones deseadas.

Las condiciones de formación deben ser siempre exactamente las mismas pues entonces las diferencias entre los papeles obtenidos dependen sólo de la calidad de las fibras empleadas.

Se toma una cantidad de muestra que corresponde a un peso establecido de pulpa secada en estufa. Se la humedece convenientemente y se deja húmeda durante un tiempo que varía de acuerdo a la procedencia de las fibras.

El paso siguiente consiste en una desintegración pues no deben haber fragmentos aterronados. La muestra se deposita en un recipiente y se le añade agua hasta llegar a volumen determinado.

El aparato que SUTERMEISTER indica consiste en un cilindro donde habrá de depositarse la muestra preparada ya con la cantidad de agua correspondiente. La desintegración la realiza un vástago al cual están adosadas cuchillas helicoidales de longitud variada de tal manera que no quedan zonas sin ser barridas. La velocidad del aparato es regulable. Con 3.000 r.p.m. las hojas helicoidales realizan un trabajo muy satisfactorio.

La hoja de papel se forma en un aparato standard.Consiste en un cilindro hueco que en la parte inferior lleva una malla metálica apoyada sobre un anillo de goma. Por debajo del anillo de goma el cilindro finaliza en una especie de hemisfera que presenta una tubería de vacío y desagüe. El aparato se purga primero con agua pues es necesario evitar la presencia de burbujas de aire. Se añade entonces la cantidad de pulpa que pueda proporcionar una hoja de papel de determinado peso. Luego se completa el volumen con agua hasta llegar a una marca del cilindro.

Se agita la mezcla y después de dejarla reposar durante 10 segundos se ejerce succión desde abajo. La hoja formada se deja escurrir al vacío.

Sigue ahora un acondicionamiento. Se cubre la hoja extraída del aparato con dos secantes y sobre éstos se coloca una plancha de bronce. Un rodillo, también de bronce, gira sobre la plancha cinco veces.

El prensado se realiza colocando sucesivamente una plancha de acero pulido como un espejo, la hoja, un secante y otra plancha.

Se colocan de tal manera varias hojas superpuestas y se someten a presión mecánica y hidráulica durante varios minutos.

El secado de las hojas se hace en estufa, eliminando

los secantes pero dejando las planchas de acero. Se superponen varias hojas con sus correspondientes planchas pero se separan entre sí mediante retenes de goma. De esta manera las hojas se secan uniformemente y sin arrugarse.

Antes de efectuar las pruebas mecánicas las hojas se dejan en un ambiente que contiene un 65% de humedad a 21º C durante varios días.

RESISTENCIA A LA TRACCION: se toma una tira de papel de dimensiones determinadas. Se sujetan los extremos al aparato correspondiente. Consiste éste en un dinamómetro en el cual uno de los extremos del papel es tirado hacia abajo mediante un mecanismo cualquiera. El otro extremo está adherido a un péndulo similar al de las pequeñas balanzas pesa-cartas. A medida que se ejerce la tracción el péndulo se desplaza a lo largo de un cuadrante graduado. Al romperse el papel el péndulo queda sujeto mediante una uña al punto máximo al cual habrá llegado en su recorrido. La carga de ruptura es proporcional al ancho de la tira y la resistencia del papel se expresa en Kgs. por centímetro de ancho.

Al mismo tiempo que se mide la carga de ruptura un indicador adecuado señala el alargamiento de la tira en ese momento.

LONGITUD DE RUPTURA: Es una medida de la resistencia intrínseca del material. Se denomina así a la longitud de la tira que se necesitaría para que ésta se rompiera por su pro-

pio peso al ser suspendida por un extremo. En otras palabras: considerando una tira de un ancho determinado se trata de saber qué largo de esa tira sería necesario suspender por un extremo para igualar a la correspondiente carga de ruptura.

Dividiendo la resistencia tensil, expresada en libras/pulgada por el peso, expresado en libras/pulgada cuadrada se obtiene la longitud de ruptura en pulgadas. La conversión a nuestro sistema métrico es conocida.

RESISTENCIA TENSIL DE FIBRAS AISLADAS

Estas determinaciones tienen por objeto verificar la resistencia que una fibra presenta al ser confrontada con una determinada tensión. Uno de los extremos de la fibra a probar se halla fijo mientras que el otro extremo está sujeto a un aparato que habrá de forzar hasta el punto de rotura el material a examinar.

Para fibras de algodón se utiliza el aparato de O'NEILL, cómodo en su utilización. La fibra se sujeta, por sus extremos, en dos trocitos de papel mediante dos pequeñas gotas de cera. El papel está cortado en forma de trapecio isósceles; las uniones con la fibra se realizan por las bases menores. Uno de los trapecios se sujeta al extremo superior del aparato. El otro se adhiere a un flotador cilíndrico de 16 mm. de ancho, colocado dentro de un cilindro de 50 x 6 cms. que contiene agua. Se deja salir ésta por un orificio capilar en la base hasta que la fibra comience a sostener el flotador. En este momento se deja caer el líquido en una probeta graduada y a velocidad constante y especificada. Se mide el volumen de agua recogido al romperse la fibra y mediante una fórmula se halla la carga de ruptura. La expresión es igual a $\frac{Vr^2}{R^2-r^2}$ siendo V el volumen recogido y R y r los respectivos radios del cilindro y del flotador.

El aparato descripto es sólo una simplificación ya

que los actualmente usados proceden en un ambiente de humedad determinada y la tensión inicial puede regularse. Las fibras se acondicionan previamente dejándolas durante varias horas suspendidas sobre una solución al 40% de cloruro de calcio y en lugar de agua se utiliza en el aparato una solución de esa misma sal.

DETERMINACIONES DE LARGO Y ANCHO DE FIBRA

Se trabaja con un microscopio provisto de una escala micrométrica de ocular que es visible junto con el preparado. Es necesario hacer gran cantidad de determinaciones pues es necesario expresar un resultado promedio al mismo tiempo que un máximo y mínimo. Puede hacerse una clasificación de las fibras de acuerdo al largo y al ancho.

Fibras cortas: hasta 0,5 mm.
" medias: desde 0,5 mm. hasta 2,5 mm.
" largas: desde 2,5mm. hasta 3,5 mm.
" muy largas: desde 3,5 mm. en adelante.
" delgadas: 0,01 mm.
" medianas: 0,01 - 0,025 mm.
" gruesas: 0,025 - 0,04 mm.

Para poder obtener las fibras a partir de los tallos deben tomarse cortes de éstos de 2-3 cms. de largo y dejarlos en una solución de hipoclorito durante 48 horas. Pasado ese plazo se añade agua destilada, se agita y separa una gota para colocar en el porta-objetos. Para facilitar el desfibrado conviene dejar los tallos con hipoclorito en un tubo de ensayo en el cual se dejan caer unas pocas perlas de vidrio. Tapando y agitando con la mano se ayuda mecánicamente al desfibrado.

Si se trabaja con pasta de papel se toman las muestras en un tubo de ensayo con agua caliente. Se agita fuertemente hasta disgregación y se vierte el contenido del tubo sobre un

tamiz de malla muy estrecha, exprimiendo suavemente. Con una aguja de platino se toma una porción desde una cápsula y se lleva al portaobjeto, tiñéndose con iodo-ioduro. Se tapa con un cubre-objeto y se procede a la observación.

DETERMINACIONES QUIMICAS

ESQUEMA CUANTITATIVO GENERAL PARA LA VALORACION DE MATERIALES CELULOSICOS DE ACUERDO A CROSS Y BEVAN.

Este esquema es útil para el examen de la calidad y utilidad de un material fibroso. Los valores obtenidos permiten que se emitan conclusiones acerca de la resistencia al ataque, contenido celulósico y al mismo tiempo permitendiferenciar calidades distintas del mismo material o establecer si ha sufrido daños por agua, oxidación o micro-organismos.

HUMEDAD:

En estufa a 110º C. Indica hasta cierto punto la susceptibilidad al ataque hidrolítico. Las fibras textiles de la mejor calidad contienen escasa cantidad de agua.

CENIZAS:

Un valor demasiado elevado indica la introducción de impurezas durante la preparación de la fibra.

ALFA-HIDROLISIS:

La fibra se hierve a reflujo durante cinco minutos con solución al 1% de NaOH. Se lava luego con agua, ácido y nuevamente agua y se pesa. La pérdida indica la cantidad de sustancia solubilizada por acción del álcali.

BETA-HIDROLISIS:

Otra porción de fibra se hierve igual que antes pero durante una hora. La pérdida en peso incluye no sólo la porción soluble en álcali sino también la que por degradación llega a solubilizarse. La diferencia entre los valores β y α indica la sus-

ceptibilidad al ataque alcalino.

MERCERIZACION:

La fibra se deja durante una hora con NaOH al 33%. Después de lavar y pesar se observa el exterior de la fibra que estará ondulado. El resultado muestra la resistencia al ataque por álcali concentrado.

NITRACION:

Se prepara una mezcla de volúmenes iguales de ácido nítrico (Pe= 1,42) y ácido sulfúrico (Pe=1,84) y se deja en ella la fibra durante una hora a temperatura ambiente. Se extrae entonces, escurre y pasa a un vaso con abundante agua. Una vez eliminado el ácido se calienta con agua hasta ebullición y se pasa entonces a la estufa. Se anota el aumento en peso y se observa que este valor está en relación a las demás constantes obtenidas.

CELULOSA:

Se determina por el método de CROSS y BEVAN indicado más adelante. Con las fibras obtenidas se realizan determinaciones microscópicas de largo y ancho.

PERDIDA POR PURIFICACION ACIDA:

La fibra se calienta con ácido acético al 20% lentamente. Al llegar a ebullición se suspende el calentamiento. Se filtra, lava y seca. La pérdida corresponde a impurezas casuales.

RECONOCIMIENTO DE LIGNOCELULOSA

La presencia de tejido lignificado se reconoce por reacciones de coloración y también mediante los procedimientos que son empleados en la práctica cuantitativa para separar la lignina.

En realidad las reacciones coloreadas no son siempre específicas para la lignina pero se deben a pequeñas cantidades de sustancias que están siempre asociadas a ella.

La sustancia responsable de la coloración rojiza que se produce con floroglucina es probablemente el "hadromal" de los textos de botánica, un compuesto aldehídico relacionado con la vainillina que fué aislado por CZAPEK en 1899. Se ha descubierto en las plantas una sustancia cuyas reacciones concuerdan con las del hadromal y su estructura se ha confirmado por síntesis.

Mejor y más específica es la identificación con agua de cloro que después de actuar sobre el material se sustituye por sulfito de sodio, produciéndose un color púrpura.

También se puede tratar con H_2SO_4 al 72% y después de separar el insoluble se trata éste con cloro y luego con sulfito igual que antes.

Un tercer reactivo, probablemente específico para lignina, es el ferricianuro férrico que se reduce a ferroso por acción de los grupos reductores

NATURALEZA Y COMPOSICION DE LAS LIGNOCELULOSAS

La asociación de la lignina con la celulosa para consti-

tufr lignocelulosa forma una de las relaciones más definidas en el reino vegetal. Las lignocelulosas pueden ser consideradas entonces, típicamente, como celulosas compuestas.

Las fibras y pajas de cereales son relativamente sencillas en su composición. Contienen alfa-celulosa en proporción del 50 al 65% y un 20% de lignina. El resto está constituído por hemicelulosas y constituyentes menores. En cuanto a las maderas están más lignificadas.

Las celulosas aisladas de la lignocelulosa por los métodos usuales no llegan nunca al grado de pureza de las obtenidas del algodón. Sometidas a la acción de una solución de soda cáustica de concentración mercerizante rinden entre el 80 y el 95% de alfa celulosa pero ésta, si no es purificada por repetidos tratamientos alcalinos, sigue dando el furfural correspondiente a la presencia de pentosanos.

Por esta razón, muchas veces se calcula la cantidad de pentosanos que la celulosa contiene y se hace una diferencia a fin de expresar la "celulosa libre de pentosanos".

La relación entre homicelulosas (hexosanos, celulosanos y pentosanos) y celulosa y lignina en los tejidos lignificados continúa desconocida. Pero no se duda de que en parte se hallan muy estrechamente relacionadas con la celulosa debido al contenido constante en pentosanos que presenta ésta al ser aislada por los métodos de la cloración y de la soda.

Las fracciones tan íntimamente asociadas con algunas

veces descriptas como celulosanos. Pueden formar parte de la cadena celulósica puesto que se altera la orientación molecular por disolución en cuproamonio o por regeneración del xantato. En estas condiciones es posible extraer con agua hasta el 80% del xilano que en condiciones normales está firmemente asociado.

Algunos investigadores opinan que también la lignina se encuentra asociada con parte de las hemicelulosas. Hay experiencias indirectas que confirman esta opinión. La lignina aislada por el método de WILLSTÄTTER rinde a veces cerca del 4% de furfural por hidrólisis. La celulosa de pajas y de madera de mesquite no puede liberar todo su xilano si no se ha eliminado previamente toda la lignina. La presencia de ésta hace también difícil la extracción de hemicelulosas por tratamiento alcalino.

A falta de datos definidos que expliquen la unión de esos constituyentes se adopta la hipótesis de CROSS y BEVAN. Según estos autores la celulosa propiamente dicha está asociada a la hemicelulosa y ésta a su vez se une estrechamente con la lignina.

El término "holocelulosa" se utiliza para definir la suma de celulosa y hemicelulosa. Mediante repetidas cloraciones seguidas por extracción con alcohol conteniendo un 3% de monoetanolamina se ha llegado a separar la holocelulosa cuantitativamente. Se trata de un producto blanco que cambia de color por estacionamiento.

En cuanto a la relación existente entre la celulosa normal y la que se obtiene por tratamientos químicos a partir de las plantas se ha comprobado por análisis químico y físico (con rayos X) que todas las celulosas purificadas son químicamente idénticas aunque difieren en su reactividad y propiedades físicas de acuerdo a las condiciones de crecimiento y a los tratamientos requeridos para aislarlas.

CELULOSA - SU DETERMINACION; METODOS EMPLEADOS Y RESULTADOS OBTENIDOS.

Es ésta la determinación que más interesa dado que en la fase industrial la obtención del papel se basa en los métodos analíticos, adaptados económicamente. En nuestro país el proceso empleado es el del ingeniero POMILIO, que consiste en el tratamiento soda-cloro aplicación técnica del de CROSS y BEVAN.

Una mejora en los métodos de análisis, una simplificación que según parece puede lograrse, significaría al trasladarse al campo práctico una apreciable economía de mano de obra y de reactivos. Es por ello necesario conocer las diversas técnicas para ir deduciendo de ellas las características que puedan dirigirse a una mayor rapidez y rendimiento.

La mayor dificultad al estimar el contenido en celulosa de una materia prima estriba en definir la fracción celulósica. No hay unanimidad de opinión en la definición de celulosa de pajas o de madera. En lo que sí se coincide es en afirmar que estos materiales no proporcionan una celulosa que posea la homogeneidad característica de la que proviene del algodón. Varía de acuerdo al método de aislamiento y a la especie de la cual procede. Es muy probable que gran parte de la celulosa de madera o de paja sea idéntica a la de algodón y a esta fracción se la denomina "pura" o "real".

En los tejidos de las plantas a considerar esta celulosa pura se encuentra en íntima asociación con otros polisacáridos.

Para eliminarlos son necesarios tratamientos tan severos que la fracción celulósica se altera o degrada. Por esta razón se los llama celulosanos. No se trata de acompañantes circunstanciales sino que, desde las primeras etapas del crecimiento, van formándose junto a la celulosa "pura". Es así como forman parte de la estructura celulósica y desde este punto de vista la celulosa "natural" puede considerarse como la suma de la "pura" con los celulosanos asociados.

La aislación de esta celulosa "pura" no ha podido lograrse mediante los métodos hasta ahora utilizados debido a la condición impuesta: de que debe obtenerse con el mínimo de alteración o degradación.

Los primeros que publicaron un método basado en el uso de agua de cloro y luego álcali fueron los franceses FREMY y TERREIL, en el año 1868. Pero el método clásico: el de CROSS y BEVAN, recién surgió a fines del siglo XIX. Desde ese entonces hasta ahora a medida que otros métodos surgen para verificar si realmente tienen valor se hace necesaria su comparación con el de CROSS y BEVAN que suministra el contenido en celulosa más cercano al real. Se hace necesario entonces enunciarlo y compararlo con las moficaciones que a partir de él se han introducido.

MÉTODO DE CROSS Y BEVAN:

5 grs. de sustancia -cuya humedad se ha determinado en muestra aparte- se hierven en una solución al 1% de NaOH durante 20-30 minutos manteniendo el volumen constante. La fibra obtenida se lava en una tela, se la oprime para escurrir el líquido y se

introduce en un vaso de precipitados, dentro del cual se hace circular una corriente lenta de cloro lavado. La fibra cambia su color, del marrón al amarillo áurco. Para asegurar el completamiento de la reacción es necesario dejar la fibra sometida a la acción del gas durante un período de 30-60 minutos. La fibra se lava con agua una o dos veces para separar el HCl formado y se la introduce en una solución de sulfito de sodio al 2%. Se calienta gradualmente hasta llegar al punto de ebullición y se la añade entonces una solución de NaOH de tal manera que se obtenga en la solución hirviente una concentración del 0,2% de NaOH. Se hierve así durante 5 minutos. Se vierte entonces la solución sobre un filtro de género y se lava con agua caliente. La fibra debe quedar blanca. Pero, para remover los últimos residuos no celulósicos, se la blanquea por inmersión en una solución diluída de hipoclorito (0,1%) o en MnO_4K al 0,1%. Se lava luego con agua, se digiere con agua a baño maría, se trata con solución de SO_2 en un filtro y se lava entonces con agua caliente para eliminar los últimos restos de cuerpos obstinadamente retenidos.

El tratamiento preliminar de CROSS y BEVAN que emplea solución de NaOH ha sido motivo de numerosas discusiones. Determinaciones realizadas demuestran que las fibras son atacadas fuertemente por la solución de soda cáustica al 1%. Hirviendo a reflujo durante cinco minutos se comprobaron los resultados que se dan a continuación (DORÉE).

Yute de la India:	8,5%	Disminución por acción de NaOH 1%
Cáñamo:	12,2%	
Sisal:	11,7%	
Fibra de banana:	20,1%	

Se ve así la posible pérdida de celulosa y de hemicelulosas. Pero, sin este tratamiento preliminar es necesario más de un pasaje de cloro y se disminuye el rendimiento por la fuerte acción oxidante ejercida sobre la celulosa "naciente". Es por ello que se considera al producto del tratamiento de CROSS y BEVAN como el más representativo del contenido celulósico real de los tejidos.

En general, se trata de evitar el excesivo manipuleo. Por ello, varios autores sugirieron el uso de crisoles filtrantes a través de los cuales se hace circular por succión el gas. De esta manera también se pueden efectuar en el mismo recipiente los tratamientos con las soluciones de sulfito. Un aparato bastante práctico es el de REID y CLINCH que consiste en un tubo de cerca de quince centímetros de largo y de cuarenta y cinco milímetros de ancho. En el fondo posee un disco de vidrio filtrante Nº 1-03 soldado a las paredes. Por la parte superior una tapa esmerilada cierra el aparato. Los resortes que la sujetan son débiles, de tal manera que al cesar la entrada del gas no se corre el riesgo de rotura. La entrada de cloro es lateral. La salida, por el fondo, se realiza mediante un tubo. Para facilitar la pesada del aparato los tubos están convenientemente dobla

dos. Los extremos están esmerilados y a ellos se adaptan los correspondientes tapones en el momento de pesar. Para mayor facilidad en el transporte y pesada un alambre de nicrom circunda el aparato finalizando en un pequeño aro superior. De esta manera pueden llegar a tratarse cerca de diez gramos de material.

No sólo se criticó en el método de C. y B. el uso de una solución alcalina sino también la duración del pasaje de cloro. Muchas modificaciones se introdujeron y la que trató de combinar las virtudes más deseables es la de RITTER y MITCHELL. Puede describirse así: se procede a una extracción del material con una mezcla azeotrópica de alcohol benceno; luego se lava primero con alcohol e inmediatamente con agua. Se introduce el material en un vaso de precipitados que se coloca en una cámara de cloración, refrigerada por agua. Después de un período de tres a cinco minutos se introduce solución de SO_2 para detener la acción del Cl_2 y se filtra. Se vuelve al vaso y se tiene en baño de agua añadiendo a la fibra una solución al 2% de SO_3Na_2. Se filtra, lava con agua caliente y se vuelve a clorar. Se repiten los tratamientos hasta que por el añadido de la solución de sulfito no se produce la coloración rojiza característica de la reacción de MÄULE.

Después de la digestión sulfítica final se filtra por crisol de alundo y se lava. Se vuelve al vaso, se añaden 200 ml. de agua y se lleva al baño maría durante dos horas. Se filtra lavando sucesivamente con 100 ml. de agua caliente, 50 ml. de

CH_3 COOH al 10%, 500 ml. de agua caliente, 50 ml. de alcohol y 50 ml. de éter. Se evapora este último y se seca en estufa.

Tomando siempre como base los resultados obtenidos por el método de CROSS y BEVAN hay otros tres procedimientos que ofrecen gran porvenir: los de NORMAN y JENKINS, los de KÜRSCHNER-HOFFER y el de la etanolamina.

El de KÜRSCHNER-HOFFER es rápido pero los resultados obtenidos son inferiores a los de CROSS y BEVAN. El método consiste en ebulliciones sucesivas con una mezcla de ácido nítrico y alcohol. Es muy cómodo y no hay dificultad alguna en la filtración así que es muy práctico como método de control, cuando no se necesita hacer uso posterior de la celulosa obtenida. Los valores que se obtienen varían entre el 80 y el 95% de los que se logran por los métodos de CROSS y BEVAN o de NORMAN y JENKINS

El método del hipoclorito, de estos últimos autores nombrados, está basado en un estudio de todos los factores y tiene la ventaja de usar hipoclorito en lugar de cloro, facilitando el trabajo. Por otra parte, permite obtener cantidades del orden de los 200-300 grs. para cualquier estudio a efectuar. Se trabaja con la sustancia a tratar uniformemente dividida. Debe estar en el ámbito de las 40-60 mallas. Se extrae previamente con la mezcla azeotrópica de alcohol benzol. Se toman alrededor de 2 grs. y se llevan a ebullición con una solución de SO_3Na_2 al 3%. Se filtra entonces sobre Buchner a través de poplín. Este tratamiento abre la fibra y al mismo tiempo desaloja algo de lignina. El residuo se pasa a un vaso, se lleva a 100 ml. con

agua y se añaden 5 ml. de solución de hipoclorito (de alrededor del 15% de cloro útil) Después de 10 minutos, se filtra el material y se vuelve a tratar en el vaso con SO_3Na_2 al 3%. Se lleva a ebullición o baño maría para evitar los sobresaltos de la ebullición durante 20 minutos. Se filtra y repite una vez más el ciclo hipoclorito neutro-sulfito. Se suspende entonces el material filtrado en 100 ml. de agua. Se añaden 5 ml. de cloro (con 3% de cloro útil) y 2 ml. de H_2SO_4 al 20%. Se mantiene alejado de la luz solar durante 10 minutos y se filtra. La fibra vuelve a tratarse con SO_3Na_2 al 3% y se repiten los tratamientos hipoclorito + ácido + sulfito hasta que deje de producirse el tono rosado característico de la reacción de MÄULÉ. El material filtrado se trata entonces con 200 ml. de H_2O caliente, se pasa a un Gooch que tiene un pequeño círculo de tela, se lava, seca y pesa.

Los resultados que se obtienen son similares a los de CROSS y BEVAN si se omite en éste el previo tratamiento alcalino. Como ejemplo pueden compararse los valores siguientes:

	C. y B.	N. y J.
Avena	53,4	53,5
Trigo	56,7	56,3
Roble	53,2	53,9
Pino	60,2	60,8

Para medir la cantidad de Cl_2 útil del hipoclorito co-

mercial 5ml. se diluven a 500. Se toman 10 ml., se mezclan con 10 ml. de CH_3COOH 5% y 5 ml. de IK 10%. El número de ml. de $S_2O_3Na_2\frac{N}{20}$ multiplicados por 1,775 nos da el porcentaje de cloro util.

Está sometido a estudio un método bastante promisor por su rapidez: el de la etanolamina. Tiene la ventaja de que sin aparatos complicados ni excesivos transvases permite hacer una cantidad grande de determinaciones. Trabaja con monoetanolamina que se destila para recoger la fracción que destila entre 167 y 172 grados. El aparato a usar es un tubo de doce centímetros de largo, cerrado en el fondo y esmerilada su extremidad abierta. En ésta se inserta un tubo también esmerilado de 11,6 cms. de largo que remata en otro de 40 cms. de largo, que será suficiente para el reflujo. Se trabaja con 2 grs. de sustancia previamente secada a estufa y se añaden 75 c.c. de monoetanolamina. Se pone el aparato en un baño de aceite a 190º hasta una profundidad tal que se llegue a la ebullición en el término de diez minutos. Se hierve a reflujo durante dos horas y se deja enfriar luego durante media. Se diluye entonces con 75 ml. de agua. Cerca de 100 ml. del líquido que sobrenada se decantan a un vaso mientras que el resto se pasa rápidamente a un vaso de 250 ml. Esta parte espesa se pasa a través de un filtro de vidrio Pyrex o Jena G2. Lo que se había decantado anteriormente se hace pasar a través de la capa formada y lo que queda en el filtro se lava con 200 ml. de agua caliente cuidando de no remover las fibras. Se pasa entonces la muestra por

medio de una espátula de nicrom y un chorrillo de agua de un frasco lavador a un vaso. Se lleva a 95 c.c. con agua y se añaden 3 c.c. de H_2SO_4 al 10% y 2 c.c. de ClONa al 5%. Se deja este blanqueo durante 5 minutos a temperatura ambiente. Se vuelve a filtrar lavando con solución de SO_2, agua fría y luego con solución al 3% de SO_3Na_2. Se pasa la fibra a un vaso, se añade SO_3Na_2 al 3% hasta llegar a 100 c.c. y se deja cubierto con un vidrio de reloj a baño maría durante 20 minutos. Se filtra lavando con agua caliente, agua fría, CH_3COOH al 10%, agua fría, agua amoniacal y luego agua caliente. Se seca a estufa y pesa.

Este método no ofrece dificultades en la filtración y aunque los valores obtenidos no son absolutamente cercanos a los de CROSS y BEVAN corrigiendo la celulosa de cenizas hay una mayor aproximación.

De todo lo anteriormente expuesto se obtienen las siguientes conclusiones: los métodos que obtienen resultados parejos y que permiten comparaciones entre sí son los de CROSS y BEVAN y el de NORMAN y JENKINS, poseyendo este último la ventaja de no trabajar con instalación productora del cloro gaseoso.

Para análisis rápidos, de carácter comparativo, son preferibles los de KÜRSCHNER-HOFFER que emplea la mezcla de ácido nítrico y alcohol y el de la etanolamina. Este tiene a su favor el hecho de que permite una posterior determinación de α - celulosa.

ESTIMACION DE α, β y γ CELULOSA

Estos términos se refieren al fraccionamiento de la celulosa por la acción de hidróxido de sodio al 17,8%. La porción insoluble es la α. En la fracción solubilizada puede precipitarse la denominada β celulosa por acidificación mientra que la γ queda disuelta. La α celulosa presenta frenta al álcali aproximadamente la misma resistencia que la celulosa del algodón mientras que la β, insoluble en agua está menos dispersa que la γ que queda en solución.

La valoración de α celulosa tiene un valor reconocido para todos los usos técnicos mientras que las β y γ tienen especial significación como indicadores del grado de blanqueo de una pulpa.

Las determinaciones de las tres fracciones pueden ser gravimétricas o volumétricas resultando más rápidas estas últimas.

METODO GRAVIMETRICO:

Se toman dos muestras de 10 grs. Sobre una de ellas se hace la determinación de humedad. Se depositan las fibras en un vaso de 200 ml. y se añaden 50 ml. de NaOH al 17,8% (40ºTw) a 20º C. La celulosa se macera con una varilla de vidrio aplanada en la punta y se deja estar luego durante 25 minutos a 20º C. Se añaden entonces 150 ml. de agua a igual temperatura y se agita hasta homogeneidad. Después de cinco minutos se filtra, reu-

niendo los líquidos. Se lava la fibra con ácido acético al 10% y luego con un litro de agua hirviente. Se seca y pesa.

El líquido proveniente de la filtración alcalina se acidifica con 30 ml. de ácido acético glacial y se coagula la β celulosa calentando en baño de agua. El coágulo se filtra, lava con agua caliente hasta eliminación del ácido y se seca a 105º.

La γ celulosa se calcula por diferencia.

MÉTODO VOLUMÉTRICO:

En medio ácido la celulosa es oxidada por el dicromato de acuerdo a la ecuación:

$$C_6H_{10}O_5 + 6\ O_2 = 6\ CO_2 + 5\ H_2O$$

Para la oxidación de una molécula de celulosa (P.M.= 162,1) se requieren cuatro de dicromato de potasio (P.M.= 294,5). Por ello, a cada gramo de dicromato corresponden 0,1375 grs. de celulosa.

Se toma 1 gr. de muestra en un vaso de 250 ml. y se macera con 25 ml. de NaOH al 17,5% hasta homogeneidad. Se deja estar media hora. Se filtra por Gooch y se lava con 50 ml. de NaOH al 4%. Se prosigue el lavado con 300 ml. de agua en pequeñas porciones. El residuo insoluble se disuelve en H_2SO_4 al 72% (30 ml.) y se lleva con agua destilada a un matrazaforado de 100 ml. Se toman 10 ml. en un vaso y se añaden 10ml. de solución de dicromato (90 grs. por litro) y 60 ml. del ácido al 72%. Se titula con sulfato ferroso-amónico utilizando como indicador

externo ferricianuro de potasio después de haber hervido la solución ácida durante 10 minutos y enfriándola luego con hielo. Se obtiene así el dato de α celulosa

Los 350 ml. del filtrado se llevan a 400 con agua destilada y se dividen en porciones iguales.

Una de las porciones se lleva a 250 ml. y se oxidan 25 utilizando 5 ml. de la solución de dicromato. Esto representará la fracción $\beta + \gamma$ celulosa.

La otra porción se acidifica con H_2SO_4 al 10% utilizando naranja de metilo como indicador y añadiendo entonces 5 ml. en exceso de ácido. Se diluye a 250 ml. Precipita después de un tiempo la β celulosa. Se toman 25 ml. del líquido que sobrenada y se oxidan con dicromato obteniendo así el dato de γ celulosa.

DETERMINACION DE LIGNINA

Hasta el presente no existen métodos absolutamente satisfactorios para la determinación cuantitativa de lignina. Como no se sabe realmente qué es lo que se desea determinar no puede haber un método racional. Los diversos procedimientos que la literatura científica describe pueden ser clasificados en dos categorías: directos e indirectos. En los primeros se procede a la determinación de grupos metoxilos, a los cuales se multiplica por un factor determinado. La experiencia demuestra que los resultados obtenidos son sólo aproximados y que se ajustan más a la realidad los otros métodos, los directos. Utilizan estos ácidos minerales y puede hacerse una división entre los que utilizan ácido clorhídrico y los que emplean el sulfúrico.

Empleando ácido clorhídrico se necesita una concentración elevada o presión. Para superar la concentración del ácido que se encuentra en venta se procede a hacer burbujear el ácido clorhídrico gaseoso a través del ácido concentrado en un recipiente refrigerado hasta llegar al 40% de concentración. Con veinte partes de esta ácido se trata una de muestra y se deja estar, agitando de vez en cuando, durante doce horas. Transcurridas éstas se diluye el contenido del recipiente con diez veces su volumen de agua. Se deja decantar. Se filtra el líquido decantado y se continúa lavando hasta que no se verifica en el líquido la reacción de cloruros. Se filtra entonces la lignina.

Es un procedimiento largo y tedioso. Una variación consiste en el pasaje del ácido gaseoso a través de un recipiente que contiene la muestra hasta saturación. Se deja estar y transcurrido el tiempo establecido se diluye con agua hasta llegar al 3-5% de concentración. Se hierve dos horas a reflujo y filtra entonces.

Debido a lo molesto del trabajo con HCl gaseoso se prefieren los métodos que emplean el H_2SO_4. Los resultados obtenidos con los dos ácidos son comparables entre sí.

El método hasta ahora no ha sido estudiado en todas sus fases. Los autores divergen en sus opiniones y cada uno introduce correcciones a los anteriores. La acción de los ácidos concentrados produce huminas al actuar sobre los azúcares en condiciones determinadas. Las plantas que contienen sacarosa o inulina pueden dejar, al ser hidrolizadas por el ácido, un residuo negruzco o pardo que sería pesado luego como lignina. Por ello, los materiales que continen fructosa o azúcares que por hidrólisis la produzcan deben ser previamente tratados con agua hirviente aún cuando de acuerdo a algunos investigadores este tratamiento conduce a una pérdida de cantidades apreciables de lignina. Pero en gran parte de los materiales a analizar no es necesario tener tal precaución.

Algunas gomas y resinas dificultan el ataque ácido y por ello es conveniente proceder a una extracción con una mezcla azeotrópica de alcohol benceno (1;2).

La presencia de compuestos nitrogenados añade otro factor a los anteriormente considerados. Según PALOHEIMO en la lignina resultante de los tratamientos ácidos debe efectuarse la determinación de nitrógeno y el porcentaje obtenido, multiplicado por 6.25, debía deducirse de la lignina. Estudios realizados comprueban que no hay una relación constante entre el nitrógeno original y el que acompaña a la lignina. Pero, para tener un factor de comparación sería necesario acompañar al dato de ella con el porcentaje de nitrógeno que contiene.

Los métodos que se van a describir han considerado los factores ya descriptos.

METODO DE RITTER, SEBORG y MITCHELL:

2 grs. de sustancia se secan a 105º, se extraen con una mezcla de alcohol-benceno durante 4 horas y se lavan, en el mismo crisol de alundo usado, con alcohol. Se calienta entonces el material a baño maría con 400 ml. de agua durante 3 horas. Se lava con agua y luego con alcohol. Se deja durante 2 horas con 25 ml. de H_2SO_4 al 72% a 20º C y luego se diluye al 3% de concentración. Se hierve a reflujo cuatro horas.

NORMAN y JENKINS siguen a la extracción con alcohol-benceno con una ebullición a reflujo que emplea H_2SO_4 3-5% una hora y luego siguen con los 25 ml. de H_2SO_4 al 72%. Sigue el método como el anterior.

Para estudios comparativos es importante utilizar siempre el mismo método e iguales tiempos -si ello es posible- para todas las determinaciones.

DETERMINACION DE PENTOSANOS

Los métodos empleados en la determinación de pentosano son en gran parte empíricos y si bien con sustancias puras dan buenos resultados los que se obtienen con maderas y pajas no proporcionan cifras del todo ajustadas.

La determinación está basada en una previa hidrólisis ácida de los pentosanos que liberan pentosa. A su vez esta pentosa, por la acción del ácido caliente se deshidrata y produce furfural. Las reacciones son las siguientes:

$$C_5H_8O_4 + H_2O = C_5H_{10}O_5$$

Pentosano — Pentosa

$$C_5H_{10}O_5 - 3\,H_2O = C_5H_4O_2$$

Pentosa — Furfural

El método standard universalmente adoptado consiste en llevar la sustancia a ebullición con HCl al 12% de tal manera que en 10 minutos pasen 30 ml. de destilado hasta no obtener en éste la reacción del furfural. Este se precipita como floroglúcido y del peso obtenido pueden obtenerse los correspondientes a pentosanos, pentosa o furfural.

Se han introducido varias modificaciones, LAUNER y WILSON estudiaron todas ellas y consideraron que la que ofrecía mayores garantías en la destilación es la de KULLGREN y TYDÉN que saturan el ácido de concentración 13,15% con sal y

destilan a un promedio de 25 ml. en 10 minutos.

La mejora consiste en que utilizando HCl al 12% la concentración del ácido en el líquido y en el vapor varía constantemente mientras que el punto de ebullición del líquido varía también entre 103,5º y 108,5º. Usando ácido al 13,6% y saturando con sal la concentración se mantiene constante y la velocidad de destilación aumenta considerablemente.

Para verificar cuando debe cesar la destilación se prepara previamente el reactivo que consiste en 1 ml. de anilina recientemente destilada que se añade a 9 ml. de ácido acético glacial con 10 ml. de agua. Se toma medio mililitro del destilado, se lo neutraliza y añade a 1 ml. del reactivo. Mientras haya furfural se producirá un color rosado.

En cuanto a la determinación del furfural formado de todos los precipitantes propuestos se comprobó que sólo el ácido tiobarbitúrico y la floroglucina dan buenos resultados, prefiriéndose el floroglucinol a causa de la menor dificultad en la filtración.

El furfural puede determinarse también volumétricamente por medio del bromato de potasio. Las condiciones en que se trabaja deben ser similares. La reacción está basada en la liberación de bromo:

$$5BrK + BrO_3K + 6HCl = 6Br + 6ClK + 3HO$$

que reacciona con el furfural aunqué la naturaleza exacta de la

reacción no se conoce aún. Se debe hacer un ensayo en blanco. Una síntesis del método sería la siguiente: A 300 ml. del líquido destilado en condiciones establecidas, recogidos en un frasco de tapa esmerilada de un litro de capacidad se añaden 50 ml. de agua y 250 grs. de hielo molido. Cuando la temperatura está entre -2º y 0º C se añaden 20 ml. de solución 0,2N de bromuro-bromato (5,57 grs. de BrO_3K y 50 grs. de BrK llevados a un litro) tratando de que no haya movimiento. Se tapa y agita vigorosamente. Después de cinco minutos se añaden 10 ml. de solución al 10% de ioduro de potasio. Se agita nuevamente y se titula el iodo liberado con solución 0,1 N de tiosulfato usando como indicador almidón. Los pentosanos se hallan mediante la formula:

$$\% \text{ pentosano} = \frac{8{,}25 \times N \text{ (tiosulfato)} \times (v_2 - v_1)}{\text{peso de muestra descontada su humedad}}$$

$v_2 - v_1$ = diferencia con el ensayo en blanco.

LABOR EXPERIMENTAL

Como muestras se utilizaron las llegadas al Ministerio de Industria y Comercio. Se escogieron muestras representativas de pajas de cereales de origen diverso y también caña de maíz y bagazo.

La molienda se efectuó primeramente en un molino a martillo que resultó bastante eficaz especialmente para los tallos de maíz. Los demás materiales debieron introducirse poco a poco para evitar atascamientos. Para reducir un poco más las dimensiones de los productos de la primera molienda se los pasó a través de un molinillo de los usados para desmenuzar cereales.

Para uniformar las muestras se recogió a través de un tamiz de 80 mallas/cm^2 lo que pasaba a fin de utilizarlo para las diversas determinaciones.

DETERMINACION DE HUMEDAD:

Debe realizarse esperando que transcurran por lo menos cuarenta y ocho horas a partir de la molienda. Es necesario que transcurra este intervalo para permitir que en el recipiente cerrado se llegue a un equilibrio en el contenido de humedad. Durante el tiempo que requieran todos las demás determinaciones a realizarse sobre la muestra el frasco debe cerrarse en cuanto se haya retirado la cantidad necesaria.

El método más conveniente es el de secado a presión ambiente, a 105º C, en estufa. Se utilizan pesa-filtros que al

sacarse de la estufa permanecen el mismo tiempo en el desecador. El tiempo necesario es superior a las seis horas pues algunas muestras llegan a constancia de peso recién a las diez.

SOLUBILIDAD EN AGUA:

Se disuelven sales minerales, mucílagos, gomas y en algunos casos sustancias colorentes. A ello se debe la diferencia entre el extracto realizado en frío y en caliente.

SOLUBILIDAD EN AGUA FRIA:

La sustancia seca se deposita (2 grs.) en un vaso de 400 ml. Se cubre con 300 ml. de agua fría y se deja 48 horas a 20º C, agitando frecuentemente.

Se pasa el líquido a un crisol filtrante de vidrio Jena o Pyrex y luego, con 300 ml. de agua destilada, se lleva la sustancia extraída al crisol. Esto sirve al mismo tiempo como lavado. Se seca a 105º C hasta constancia de peso y se expresa el porcentaje de pérdida sobre el material seco en estufa.

SOLUBILIDAD EN AGUA CALIENTE:

Dos gramos de sustancia se digieren durante cuatro horas con 100 ml. de agua destilada calentando a reflujo en un baño de agua hirviente cuyo nivel sobrepasa levemente el del líquido del recipiente. Debe rotarse frecuentemente el Erlenmeye para hacer más íntimo el contacto entre el agua y la sustancia a extraer.

Se filtra el líquido lavando con agua caliente y se seca en estufa a 105º C hasta constancia de peso.

SOLUBILIDAD EN ETER ETILICO:

Se trabaja con sustancia seca. Se introduce en un cartucho, tapándolo con algodón previamente extraído con éter. En las determinaciones se utilizó el aparato de TWISSELMAN haciendo ensayos por duplicado. Se pesa el residuo una vez evaporado el éter y se expresa el porcentaje con respecto a la sustancia seca.

Según WISE lo que se obtiene en los extractos etéreos son: grasas, ácidos resínicos, ceras, fito-esteroles e hidrocarburos no volátiles. Esto es cuando se trabaja con aserrín de madera. En cuanto a bagazo o paja de cereales no hay referencias al respecto pero de acuerdo a los datos obtenidos esta fracción soluble en éter es muy reducida.

SOLUBILIDAD EN ALCOHOL-BENCENO:

Se utilizó el mismo aparato que para éter pero, al fin de la extracción, se lavó la sustancia con éter etílico para evitar que la mezcla usada quedara adsorbida. Alcohol y benceno producen una mezcla azeotrópica al ser mezclados en la relación 33-67% en volumen y esta proporción se utilizó en las determinaciones.

CENIZAS:

El mejor método sería calentar en crisol de Pt a 450º C $\pm$ 25º C durante 17-18 horas.

En las determinaciones realizadas 3-4 grs. de sustancia se calientan sobre tela en crisol de porcelana con llama pequeña hasta carbonización. En este punto se eleva la tempera-

tura hasta que cesa el desprendimiento de vapores. Se coloca entonces el crisol sobre triángulo de arcilla refractaria y calienta con Meker durante 4 horas. Se deja enfriar. Se embebe la masa con agua y se añaden algunas gotas de agua oxigenada al 10%. Se calienta con llama muy pequeña a sequedad y vuelve a calcinar con Meker durante 2 horas. Se deja enfriar y se añaden algunas gotas de agua y unas pocas de agua oxigenada y repite el tratamiento hasta que la masa quede de un color blanco sucio. Es necesario calentar siempre muy suavemente al añadir el oxidante. En algunos casos resulta conveniente añadir primero sólo agua pues suelen producirse sobresaltos. Posiblemente disponiendo de mufla la determinación sea mucho más cómoda. Es extraordinario el valor elevado obtenido para la paja de arroz lo cual hace pensar en la influencia que esta planta ejerce sobre el suelo de cultivo.

PENTOSANOS:

El aparato que se usa consiste en un balón de destilación cerrada su boca por un tapón que lleva un embudo de decantación. El extremo de destilación lleva soldada una unión esmerilada que lo une al refrigerante. Se evita así la impurificación del destilado por la acción de los vapores ácidos calientes sobre el corcho o la goma. El refrigerante desemboca en un embudo de vidrio que lleva un papel de filtro tan cerca del extremo del extremo del refrigerante como sea posible. Es necesario esto para evitar posibles pérdidas de furfural. El líquido cae en una probeta graduada en la cual es cómodo destacar con lápiz dermo-

gráfico las marcas correspondientes a intervalos de 30 ml.

Se introducen en el balón de 300 ml. de capacidad dos gramos de sustancia en un tubito de vidrio cerrado uno de sus extremos y aplanado para facilitar la pesada. Se añaden trocitos de piedra pómez o perlas de vidrio para regular la ebullición y también un trocito de parafina.

Se introducen 100 ml. de HCl al 12% (Resp.= 1,06) químicamente puro. Es importante la pureza del ácido pues se ha comprobado que la presencia de nitratos, nitritos o cloruro estannoso reduce el rendimiento en furfural.

Se destila a una velocidad máxima de 30 ml. en 10 minutos. Cada vez que han pasado 30 ml. se añade igual cantidad desde el embudo de decantación. El fin de la destilación se verifica cuando medio militro del destilado neutralizado no produce color rosado al ser añadido al reactivo de anilina antes descripto.

Al destilado se le añaden 40 ml. de solución de floroglucina (11 grs. de floroglucina en 1500 ml. de HCl al 12%) previamente filtrada. La solución de furfural se colorea de verde negruzco. Así se deja durante 16 horas para que se asiente el precipitado. Se prueba entonces en el líquido con el reactivo de anilina. Si la reacción es positiva significa que la precipitación ha sido incompleta y es necesario añadir una nueva porción del precipitante, dejando estar toda la noche. En ge-

neral, trabajando con muestras de 1,5 gr. de sustancia seca, son suficientes los 40 ml. originales.

El precipitado obtenido se filtra por Gooch con amianto, lavando con 150 ml. de agua fría. Se seca a 105º C durante dos horas y media y pesa en pesafiltro. La relación de precipitado a pentosanos se halla de acuerdo a las tablas de KRÖBER y se expresa el porcentaje con respecto a la sustancia seca.

En lugar de las tablas de KRÖBER pueden emplearse las siguientes ecuaciones:

Peso del floroglúcido: menos que 0,03 gr.

$$\text{Pentosanos} = (a + 0{,}0052) \times 0{,}8949$$

: entre 0,03 y 0,30 gr.

$$\text{Pentosanos} = (a + 0{,}0052) \times 0{,}8866$$

: más de 0,3 gr.

$$\text{Pentosanos} = (a + 0{,}0052) \times 0{,}8824$$

a representa el peso del floroglúcido y la cifra que se adiciona: 0,0052 representa el peso del floroglúcido que se solubiliza en el HCl al 12%.

L I G N I N A

Se toman dos gramos de sustancia secada a estufa. Se extrae con alcohol-benceno lavando luego con alcohol para remo-

ver la mezcla. Se extrae la muestra con 400 c.c. de agua caliente. Se filtra y lava con agua caliente y luego con alcohol pues éste habrá de ayudar a retirar la muestra del crisol después de secar. El residuo seco se pasa a un pesafiltro y se le añaden 25 ml. de H_2SO_4 al 72%. Se deja entonces durante 2 horas a 20º C.

Transcurrido este intervalo se pasa todo a un Erlenmeyer y se añade agua hasta llevar la concentración del ácido al 3%. Se hierve cuatro horas a reflujo. El residuo hidrolizado se filtra en crisol de alundo, lavando con agua caliente. Se lleva entonces a estufa a 105º C, seca y pesa.

Hay cierta dificultad en la filtración pero si una vez finalizada la ebullición a reflujo se deja estar el líquido en reposo durante dos o tres días el precipitado se asienta y después de decantar el líquido la filtración se hace más rápido, especialmente si se cuida de que haya siempre líquido en el filtro.

C E L U L O S A

Es ésta la determinación más larga y engorrosa. El procedimiento que se usó fué el de NORMAN y JENKINS, modificando la parte práctica pero utilizando las mismas concentraciones indicadas. Sin embargo, se comprobó que elevando la concentración del sulfito utilizado del 3 al 6% no se producían va-

riaciones en la proporción de celulosa obtenida aunque vale reconocer que este cambio no produjo tampoco ventaja alguna en lo que al factor tiempo se refiere.

El método de NORMAN y JENKINS empleado es el siguiente: 2 gramos de sustancia, previamente extraídos con alcohol-benceno se introducen en una solución neutra de sulfito de sodio al 3% y se lleva a ebullición.

Se filtra, lava y pasa la sustancia a un vaso añadiendo 100 ml. de agua y 5 ml. de una solución de hipoclorito de sodio que contiene un 15% de cloro útil. Se deja estar la suspensión diez minutos. Se filtra, lava y pasa la sustancia a un vaso, llevando a 50 c.c. con agua destilada. Se añaden 50 c.c. de SO_3Na_2 al 6% y se hierve durante veinte minutos. Se filtra y lava repitiendo los tratamientos con hipoclorito y sulfito. Se suspende ahora el material en una solución que contiene 100 c.c. de agua destilada y 5 c.c. de hipoclorito (3% de cloro útil). Se añaden 2 c.c. de H_2SO_4 al 20%. Se desprende cloro cuya acción se hace durar diez minutos. Se filtra y lava. Se vuelve a tratar con sulfito de sodio al 3% y luego otra vez con hipoclorito-ácido. Estos tratamientos se siguen hasta que por añadido de sulfito no se produzca coloración púrpura. Llegado este punto se lava varias veces con agua caliente, filtra y seca. Al calcular el porcentaje es necesario efectuar las correcciones correspondientes a humedad

y extracto de alcohol-benzol.

En la práctica el método no es sencillo ya que la celulosa o las sustancias que la acompañan obturan los filtros de tal manera que durante días sólo llegan a pasar escasas gotas. Por esta razón hubo que tratar de solucionar antes que nada el problema de la filtración. Se hizo un ensayo previo con una centrífuga pequeña, con tubos de 15 cm^3 de capacidad y se comprobó que si se logra evitar que pasen pequeñas fibras no habrían problemas de filtración. Pero, trabajando con tubos pequeños hay que efectuar una cantidad enorme de transvases así que fué menester utilizar una centrífuga de dimensiones mayores, con tubos de 250 cm^3. Para evitar movimientos que pudieran remover el centrifugado se adaptó a los crisoles filtrantes un tapón de goma perforado. Se dobla un tubo en U, con una de sus ramas corta. Esta es la que va al tapón perforado mientras que la otra habrá de servir para llevar al crisol el líquido que decante en el tubo de centrífuga. De esta manera el sólido no pasa al crisol y se evita el obturamiento de los filtros. Se comprobó que para que la separación sea neta el número de revoluciones debe ser superior a 2.200. Después de los tratamientos ácidos conviene añadir sulfito de sodio en polvo hasta que se produzca la coloración purpúrea. Recién entonces se centrifuga durante diez minutos. Excluyendo la pesada y el secado puede llegar a hacerse la operación completa en alrededor de cuatro

horas, disminuyéndose así el tiempo anteriormente necesario.

Es necesario destacar que si se procede a secar la sustancia después de extraer con alcohol-benzol el rendimiento en celulosa disminuye notablemente.

A L F A - C E L U L O S A

Se basa esta determinación en que tratando la celulosa obtenida con hidróxido de sodio al 17,5% queda insoluble una fracción correspondiente a la α celulosa. La solución de NaOH se prepara saturando primero una cantidad de agua destilada. Se deja estar durante dos días y de esta manera, en tal concentración, precipitan los carbonatos. Se toma entonces una porción de la solución, se filtra y lleva a la concentración deseada.

Se tratan 3 grs. de muestra con 35 ml. de NaOH al 17,5% en un vaso de 250 ml. se deja cinco minutos macerando luego durante diez con una varilla de vidrio de punta plana. Durante este período se añaden, en porciones de 10 ml., 40 ml. de la solución de hidróxido. Se deja 45 minutos a 20º C. Se filtra el contenido del vaso a través de un Gooch haciendo pasar el filtrado por sobre el filtro otra vez. Se lava con 750 ml. de agua y se deja el precipitado en contacto con 40 ml. de ácido acético durante 5 minutos. Se hace el vacío y lava con agua hasta eliminar la acidez. Se seca a constancia de peso.

En algunas ocasiones se observa un ennegrecimiento del precipitado durante el secado. Se puede evitar esto si después del tratamiento con el ácido acético indicado anteriormente se sigue lavando con 75 ml. del mismo ácido continuando recién entonces con el lavado acuoso.

LABOR EXPERIMENTAL - RESULTADOS OBTENIDOS

MUESTRAS ANALIZADAS

1: Sudan Grass - Río Segundo

2: Centeno - Villanueva - Bs.As.

3: Trigo - Villanueva - Bs.As.

4: Trigo - San José de Esquina - Santa Fe

5: Arroz

6: Maíz

7: Bagazo

MUESTRA	1	2	3	4	5	6	7
Humedad	10,88	10,37	11,79	10,83	7,19	9,32	8,1
Sol.agua fría	8,66	11,79	8,56	6,86	7,67	12,70	2,8
" agua caliente	18,50	16,09	15,74	11,67	12,77	17,89	5,8
" éter	4,27	2,37	2,73	3,12	1,91	2,15	1,6
" Alcohol-benceno	9,47	7,67	8,85	6,36	2,92	6,97	4,0
Cenizas	9,52	10,60	9,38	15,36	21,28	6,23	3,9
Pentosanos	25,18	23,64	24,90	25,56	19,54	23,34	26,6
Lignina	20,96	22,91	26,56	24,23	26,10	16,25	20,5
Celulosa	49,33	54,86	51,46	51,21	55,01	50,48	75,5
Alfa-celulosa	66,88	66,49	72,67	67,31	67,52	70,42	66,0

DETERMINACION DEL LARGO Y ANCHO DE FIBRA

Los tallos, cortados en trozos de 2-3 cms., se dejan en hipoclorito durante 48 horas, agitando periódicamente con perlas de vidrio para facilitar la disgregación mecánica.

Se añade agua destilada, agitando y mediante un tubo de vidrio se toma una gota que se lleva al portaobjeto. Se cubre y se determina el largo y ancho mediante el ocular micrométrico. El largo se determina con 10 aumentos y el ancho con 43. Se hacen 50 determinaciones de cada uno y se halla el promedio anotando los máximos y mínimos obtenidos. La escala se multiplica por el factor correspondiente. Las medidas están expresadas en mm.

BAGAZO	Largo máximo 2,00	Ancho máximo 0,025
	Largo mínimo 0,47	Ancho mínimo 0,008
	Largo medio 1,15	Ancho medio 0,016
ARROZ	Largo máximo 2,00	Ancho máximo 0,012
	Largo mínimo 0,27	Ancho mínimo 0,008
	Largo medio 0,84	Ancho medio 0,011
MAIZ	Largo máximo 3,27	Ancho máximo 0,033
	Largo mínimo 0,45	Ancho mínimo 0,021
	Largo medio 1,17	Ancho medio 0,028

CENTENO Villanueva Bs.As.	Largo máximo	1,27	-	Ancho máximo	0,029
	Largo mínimo	0,51	-	Ancho mínimo	0,004
	Largo medio	0,89	-	Ancho medio	0,012
TRIGO Villanueva Bs.As.	Largo máximo	1,74	-	Ancho máximo	0,025
	Largo mínimo	0,46	-	Ancho mínimo	0,008
	Largo medio	0,98	-	Ancho medio	0,017
TRIGO San José de Esquina - S Fe	Largo máximo	1,37	-	Ancho máximo	0,021
	Largo mínimo	0,69	-	Ancho mínimo	0,004
	Largo medio	0,98	-	Ancho medio	0,012

RELACIONES ENTRE LARGO Y ANCHO DE FIBRA

Es conveniente hacer la relación entre el largo y el ancho de las fibras de la materia prima. En la industria del papel es en cierto modo un índice de la pulpa que será posible obtener.

BAGAZO	72
ARROZ	77
MAIZ	42
TRIGO (Villanueva).....	58
TRIGO (San José de Esquina-S.Fe)...	81
Centeno	74

C O N C L U S I O N E S

Se han tomado como materias primas para el análisis muestras de desechos de cereales y bagazo de procedencia nacional

Las experiencias realizadas demuestran que el contenido celulósico es comparable con el de los materiales utilizados en otros países. Los dos trigos considerados difieren entre sí en las cenizas, influencia ésta de la región en la cual se han desarrollado. Su contenido en celulosa es muy similar.

Se ha logrado una reducción en el tiempo necesario para la determinación de celulosa por el método de NORMAN y JENKINS mediante el uso de la centrífuga y se hace notar que la adición de sulfito de sodio antes de comenzar la centrifugación de los líquidos provenientes del tratamiento ácido ayuda a la separación de las fibras. Se comprueba que un secado previo al tratamiento produce una disminución en los rendimientos, razón por la cual es necesario determinar la humedad de la sustancia extraída con alcohol-benceno en muestra aparte. En cuanto a las condiciones de trabajo deben ser siempre similares a fin de obtener resultados comparables.

Los rendimientos teóricos son siempre más elevados que los técnicos pero aún suponiendo un cierto porcentaje de pérdida puede considerarse factible la obtención de pulpa celulósica a partir de los materiales considerados previo estudio de las propiedades físicas de la hoja de papel obtenida en condiciones determinadas.

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

LIBROS:

1: Cellulose and Derivatives of Cellulose
EMIL OTT

2: L'Analyse Inmediate Des Bois
LEVY - HULOT

3: Cellulose Chemistry
HEUSER

4: The Methods of Cellulose Chemistry
DORÉE

5: Manual del Fabricante de Papel
COSTA-COLL

6: Chemistry of Pulp and Paper Making
SUTERMEISTER

7: Modern Pulp and Paper Making
WITHAM

8: The Manufacture of Pulp and Paper
Mc GRAW HILL COMPANY

9: Wood Chemistry
WISE

REVISTAS:

10: La Industria del Papel y Posibilidades de Expansión a Base de Materias Primas Nacionales.
Publicación del Ministerio de Agricultura.

11: La Celulosa
CARLOS MARENCO - Boletín Junta Nacional del Algodón - 1941.

12: Possibilities for Industrial Utilization of Cellulosic Agricultural by Products (Folleto)
D.F.J. LYNCH

FCFN-BA.

13: Straw for Industrial Use, Collection Problems and Quality
LATHROP - SHOLLENBERGER - Paper Trade Journal (May 14, 1942)

14: Utilization of Farm Wastes for Paper and Board Making
DRYDEN ARONOVSKY - JARRELL

15: Effect of Mono Ethanolamine Upon Corncob Lignin
REID - DRYDEN - ARONOVSKY

16: Cellulose Analysis;a Comparison of Three Principal Methods
REID - LINCH - Industrial and Enginnering Chemistry -(December 15, 1937)

17: Determination of Cellulose in Fibrous Agricultural Wastes
REID, NELSON, ARONOVSKY - Industrial and Engineering Chemistry (May 15, 1940)

18: Cellulose and Yeast from Sugar Cane Bagasse
A. VASQUEZ - Bol.Ofic. Asoc.Técnicos Azúcar. CUBA

19: Production of Alcohol from Bagasse. Removal of Pentosan by Hydrochloric Acid
ICHIKAWA - YAMASHITA - CANO - J. Soc.Chem. Idn. Japan (1941)

20: The relation Between the Chemical Composition and the Quality of Flax Fiber-Meliand
LUDTKE - Meliand Textil Ber (1946)

21: Bamboo: A Paper Raw Material Source
HOYER - Z. Welt Forst Wirt (1938)

22: Treatment of lignocellulosic Material With Super sonic Vibration to Aid in Separation of Cellulose
No Och Domsjo Aktiebolag - SWEDEN (1948)

FCEFN-BA.

23: Raw Materials and New Technological Methods in Preparation of Pulp. Problem of the Danube Delta Cane - S. BARBASCH - Rev.Teh.Agir Chimie (1949).

24: Cellulose From Fibrous Materials. Societé Auxiliaire des Industries Cellulosiques (1949)

25: Mejora del Aparato de SIEBER y WALTER para la Determinación de Celulosa de Acuerdo a CROSS y BEVAN Revista Ciencia Aplicada-Madrid (1950)

26: Determination of Ash Content of Cellulosic Pulp - Mem. Services Chim. Etat - París (1951)

27: Modification of the NORMAN and JENKINS Method for Determination of Cellulose Massachusets Agr. Expt. Sta. Amherst (1951).

xxxxxxxxx
xxxxx
xx

Carlos A. Casey