

## Tesis de Posgrado

# Determinación de metoxilos en maderas argentinas

Elizari, Delia

1957

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](http://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](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Elizari, Delia. (1957). Determinación de metoxilos en maderas argentinas. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0946\\_Elizari.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0946_Elizari.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Elizari, Delia. "Determinación de metoxilos en maderas argentinas". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1957.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0946\\_Elizari.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0946_Elizari.pdf)

Resumen

El principal objeto de este trabajo ha sido conocer, en vista de la ausencia total de datos, valores de metoxilos en algunas maderas argentinas, como así también los correspondientes valores de en lignina a fin de contribuir con ello al mejor conocimiento de la composición química de nuestras maderas.

Las células vegetales están constituidas fundamentalmente por celulosa, que está estrechamente unida a otras sustancias no menos importantes de constitución diferente llamadas "incrustantes" por envolver totalmente a la celulosa. Estas sustancias incrustantes se conocen con el nombre de lignina.

Debemos agregar a estas los extractivos, formados por grasas, resinas, taninos etc.

La lignina de las diferentes maderas puede dividirse en dos grupos generales: lignina de coníferas, que se compone casi exclusivamente de derivados de la pirocatequina y lignina de árboles de hojas caducas que contienen además derivados de pirogalol. El pirogalol se encuentra todo o en parte como radical de síngilo. De esto surge la diferente producción de metoxilos en ambas maderas.

Existen muy diversas maderas para la determinación de metoxilos, como también son diversos los procedimientos para la determinación de lignina.

Para la valoración de lignina se somete previamente la madera a un tratamiento, con el fin de eliminar todos los extractivos, que de lo contrario podrían precipitar luego y determinarse como lignina.

Estos tratamientos han sido muy discutidos. Los australianos proponen  $H_2O$  diluido, mientras que los norteamericanos prefieren solventes orgánicos.

Los solventes utilizados dependen del contenido de extractivos especialmente taninos. Cuando el contenido de este es elevado, se somete el aserrín a un triple tratamiento con alcohol-benceno, para eliminar grasas, ceras etc., alcohol de 95% para eliminar taninos, y agua caliente para eliminar los solubles en agua.

Cuando las maderas a tratar no contienen taninos, como fueron las analizadas en este trabajo, es suficiente un tratamiento con alcohol

*Res de Teso: 920*

# FOFNA

benceno en partes iguales, el que se lleva a cabo en un Soxhlet durante unas 8h. Una vez extraído se procede a la separación de la lignina.e

Esta puede hacerse por medios ácidos, alcalinos o reactivos especiales.

Con fines cuantitativos los métodos mas comunmente utilizados son los ácidos, que hidrolizan la celulosa dejando la lignina. Dentro de estos estan los métodos que utilizan  $\text{SO}_4\text{H}_2$  conc. en distintas proporciones, aunque con resultados análogos. Nosotros hemos adoptado el método del  $\text{SO}_4\text{H}_2$  66% que consiste en un tratamiento con éste ácido durante 24h. dilución posterior a aproximadamente 3% y calentamiento a reflujo durante 2h.

Para las determinaciones de metoxilos fué adoptado el método de Zeisel que consiste en terminos generales en la transformación de los grupos  $\text{OCH}_3$  a  $\text{ICH}_3$  por acción del  $\text{IH}$  a relativamente alta temperatura. El  $\text{ICH}_3$  es recogido en una solución de  $\text{NO}_3\text{Ag}$  alcohólica y luego valorado el  $\text{IAG}$  formado. Este método por ser de precipitación requiere purificación rigurosa de los reactivos. Asi el  $\text{IH}$  debe ser "water white" de p.e. 1,7 y el  $\text{NO}_3\text{Ag}$  alcoholico libre de aldehidas Este trabajo fué presentado en cuatro cuadros que contienen: en el primero las determinaciones de metoxilos en maderas, en el segundo las determinaciones de lignina en madera , en el tercero las determinaciones de metoxilos en lignina y finalmente en el cuarto fueron comparadas los valores de metoxilos hallados en las maderas con el teórico calculado como si solo existieran metoxilos unidos a la lignina.

Por la tabla I vemos que los valores de metoxilos en latifoliadas son ligeramente superiores a los de coníferas, como efectivamente se cita en la literatura para maderas americanas. Hemos encontrado para las primeras valores que oscilan entre 6-7% mientras que para las segundas son inferiores a 6%. Sin embargo hemos hallado algunas excepciones. Cacheta Loro blanco y Roble del país, tienen valores mas proximos a las coníferas que alas latifoliadas. Mien-

# FOENNA

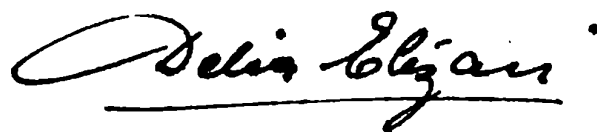
Mientras que Ciprés calvo, confiera, da un valor mayor que el esperado.

Estas anomalías se deben seguro a los  $\text{OCH}_3$  unidos a otras sustancias que no sean lignina, ya que los valores de metoxilos aislados en ésta, en los dos tipos de madera, son mas claramente diferentes; encontrándose para latifoliadas valores mayores de 17%, en general entre 19 y 20% y para coníferas valores menores de 17%. Por otra parte hemos podido ver que en coníferas los metoxilos están todos practicamente unidos a la lignina, mientras que en latifoliadas hay un porcentaje, que en algunos casos llega al 40%, que no es recuperado en la lignina.

Esto podría explicar la diferente producción de alcohol metílico, al someter la madera a la destilación destructiva. Es posible que los metoxilos no combinados con la lignina sean mas facilmente obtenidos como metílico que los metoxilos asociados a ella.

Los valores de lignina encontrados fueron mayores para coníferas que para latifoliadas. Vimos también que todas las valoraciones realizadas sobre palmas se acercan notablemente a los valores correspondientes de coníferas, sobre todo a medida que aumenta su grado de madurez.

Analizamos también dos cortezas y en ambas encontramos menores valores de metoxilos que en sus correspondientes maderas.



Delia Elizari

PLUMBRA

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

--0--

DETERMINACION DE METOXILOS EN MADERAS ARGENTINAS

por

DELIA ELIZARI

T E S I S

para optar al título de

DOCTORA EN QUIMICA

1 9 5 7

TESIS: 946

tesis 946

SECRET

PADRINO DE TESIS

Dr. Adolfo L. Montes

Mi sincero agradecimiento al Dr. Adolfo L. Montes por haber dirigido este trabajo.

Al Director de Investigaciones Forestales Ing. Agron. Italo Constantino por haberme permitido trabajar en los laboratorios de su dirección.

Al Dr. Luis Pardo y demás personas del laboratorio que de uno u otro modo me prestaron su colaboración.-

## I N T R O D U C C I O N

La falta total de valores de metoxilos en maderas argentinas, ha sido el motivo de la realización del presente trabajo. El objetivo fué contribuir con él, al mejor conocimiento de la composición química de nuestras maderas.

También ha sido de interés la valoración de metoxilos en lignina, por ofrecer ellos un importante criterio analítico en la determinación de esta última.

Los porcentajes obtenidos, serán comparados con los datos bibliográficos norteamericanos y europeos, que señalan para las coníferas menores valores de metoxilos que para las latifoliadas, destacándose además en esos trabajos que los metoxilos en coníferas estarían totalmente unidos a la lignina no así en las latifoliadas.

Veremos entonces, cual es el comportamiento de nuestras maderas, es decir, se se acercan o no a los datos bibliográficos conocidos y si este último fuera el caso como varían con respecto a ellos.

Además interesa conocer estas determinaciones por la relación que ellas puedan tener con la destilación destructiva de la madera, como posible fuente de producción de alcohol metílico.



COMPOSICION QUIMICA DE LA MADERA

La celulosa, que debe su nombre a las células, constituye la parte elemental de los organismos vegetales, formando los tejidos celulares de forma y estructura variable; pero estos tejidos no forman solos el cuerpo del vegetal sino que van estrechamente unidos a otras sustancias no menos importantes, de constitución diferente, llamadas "incrustantes" porque envuelven por completo a la celulosa.

Estas sustancias se conocen con el nombre de lignina. Debemos agregar a estas los denominados extractivos que estan formados por grasas, resinas, taninos, etc.

En un principio algunos investigadores sostuvieron que la lignina y la celulosa formaban un complejo químico llamado ligno celulosa, pero mas tarde cambiaron de opinión en favor de la teoría de las incrustaciones.

En 1838 Payen, mediante un tratamiento con  $\text{NO}_3\text{H}$  y potasa obtuvo una celulosa bastante pura y llamó la atención sobre el residuo más rico en C que había separado de la madera. Payen estableció que este residuo estaba mezclado mecánicamente con la celulosa.

De la misma opinión se mostró Schulze (1857) quien llegó a los mismos resultados por maceración fría con  $\text{NO}_3\text{H}$  y  $\text{ClO}_3\text{K}$ . Otros autores siguieron esta hipótesis y mas recientemente Freudenberg, en oposición a la teoría seguida por Erdmann y otros, que sostienen la formación de un complejo químico. Otros sostienen que la lignina está unida a otros hidratos de carbono en forma de ester entre un grupo ácido de la lignina y un  $\text{OH}$ hidrilo de los H. de C. o bien en forma <sup>de</sup> ester. (2)

Lieser y Schwind sostienen que la combinación celulosa-lignina (eter o ester) es soluble a bajas temperaturas en  $\text{HCl}$

concentrado pero que se desdobra en sus componentes al elevar la temperatura.

De las distintas partes de la madera lo que nos interesa especialmente en este trabajo son los grupos funcionales metoxilos y su relación con la lignina; a esta pues nos dedicaremos especialmente.

No se ha podido aun dar una definición exacta de lignina puesto que no hay acuerdo total de cual es su composición.

Existen reacciones de carácter general que da la lignina y no lo hace el resto de la madera, tales por ejemplo reacciones de coloración aunque no son reacciones específicas. La lignina también es resistente al tratamiento con acidos minerales concentrados mientras que los polisacáridos de la madera son hidrolizados a azúcares solubles. Los agentes oxidantes atacan a la lignina dando productos solubles, siendo los H. de C. resistentes a este tratamiento.

Las ligninas pueden dividirse en dos grupos generales: lignina de coníferas, que se componen casi exclusivamente de derivados de la pirocatequina I y lignina de arboles de hojas caducas que contienen además derivados de pirogalol II. El pirogalol se encuentra todo o en parte como radical de siringilo III.

Sustancias que acompañan a la lignina de pino son en primer lugar alcohol coniferílico IV, eugenol y el isoeugenol V y los lignanos VI.

Con el objeto de ver cual es el proceso de formación de la lignina en las plantas se han empleado últimamente métodos radioactivos, <sup>(3)</sup> y se ha hecho necesario una revisión de la estructura de la misma.

La información estructural hasta el presente llevada a cabo por un gran número de investigadores, puede dividirse en tres etapas. Primeramente Klason y Freudenberg consideraron a la lignina

como un polímero del alcohol o aldehído coniferílico IV o derivados del mismo en el cual la cadena lateral está parcialmente oxidada.

El polímero se formaría mediante una unión éter entre el oxidrilo fenólico y el oxidrilo primario de la cadena lateral del siguiente.

Esta opinión se basa en el hecho de haber encontrado el alcohol coniferílico, en todos los vegetales, en los resultados del análisis de los ácidos lignin sulfónico, como también al hallazgo de pirocatequina y ácido protocatéuico entre los productos resultantes de la fusión alcalina.

La fórmula a la que llegó Freudenberg es la VII a la que designó "lignina primaria"

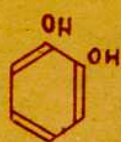
Atribuye el formaldehído obtenido por destilación de lignina con ClH 12% a un grupo de dioximetileno en la unidad terminal. La "lignina secundaria" se formaría por condensación de unidades de lignina primaria.

Esta estructura explicaría algunas reacciones de coloración pero no el hecho de que al ser tratadas con IH en lugar de productos simples como podía esperarse se obtuvieron productos de reacción de alto peso molecular.

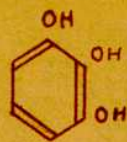
Estos hechos y los estudios realizados sobre la polimerización del alcohol coniferílico, llevaron a Freudenberg a desarrollar su teoría de la condensación nuclear, en oposición a la anterior lineal.

Con esto se inicia la segunda época acompañada de nuevos métodos de extracción de lignina por el  $\text{SO}_4\text{H}_2$  concentrado o mezclas de otros ácidos fuertes. Se lleva a cabo también la investigación de grupos funcionales tales como metoxilos, acetilos, oxhidrilos y nucleos aromáticos. Consideró como unidades elementales junto al alcohol coniferílico sus formas oxidadas.

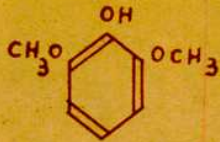




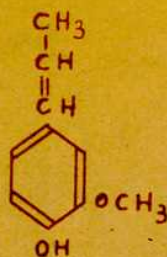
I



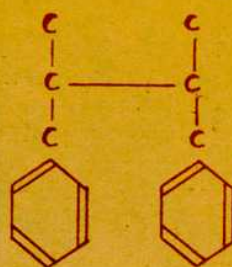
II



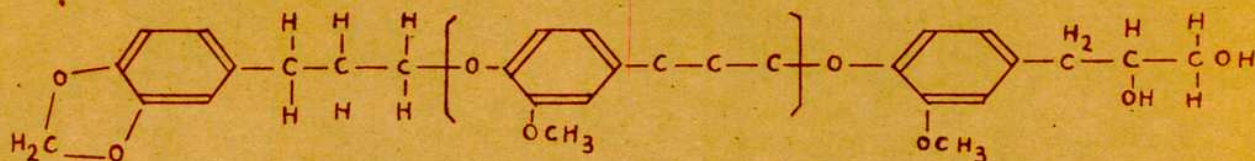
III



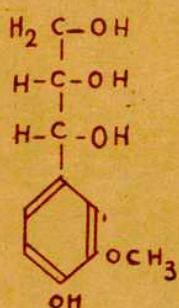
IV



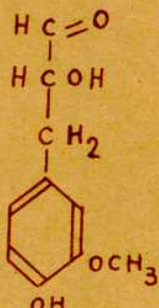
VI



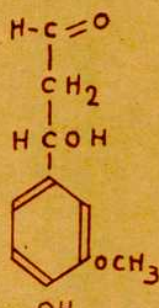
VII



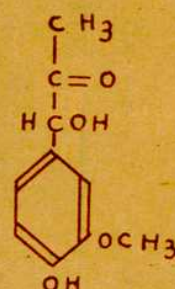
VIII



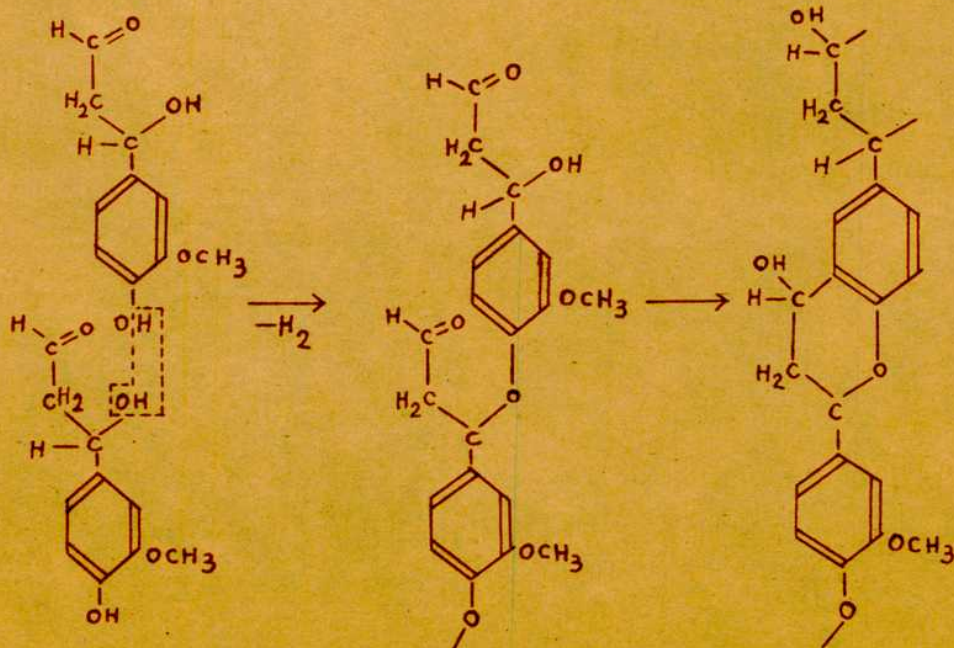
IX



X



XI



XII

El guayacil glicerol VIII, guayacil $\alpha$  hidroxipropionaldehído IX, guayacil $\beta$  hidroxipropionaldehído X y acetyl guayacil carbinol XI.

La condensación de estas unidades, condensaciones de tipo eter, pueden llevarse a cabo de de varias maneras con formación de nucleos furánicos XII o piránicos XIII.

La lignina de las coníferas tendría así esta estructura;(XII~~1~~ y XII); en las latifoliadas que como vimos además de los derivados de la pirocatequinas se encuentran derivados del pirogalol, algunos de los grupos guayacilos están reemplazados por grupos siringilos.

El tercer período comienza con la aplicación de los procesos de alcoholisis, hidrogenación y oxidación alcalina. En este período se destacan las investigaciones de Hilbert y colaboradores.

La teoría de Hilbert<sup>(4)</sup> es la del guayacol; considera a la lignina como derivada de este compuesto con una cadena lateral de 5 C , aunque este derivado nunca fué aislado de la lignina, mientras que en cambio fueron aislados derivados del propano, por lo que Hilbert<sup>(5)</sup> aceptó el concepto de Freudenberg y agregó a las posibles unidades estructurales dadas por este, el metilvainillol-carbinol XIV, el vainillol etanol XV y del acetilvainillol XVI.

El XVI y un derivado del XIV fueron aislados por Hilbert y colaboradores en la etanolisis de la lignina.

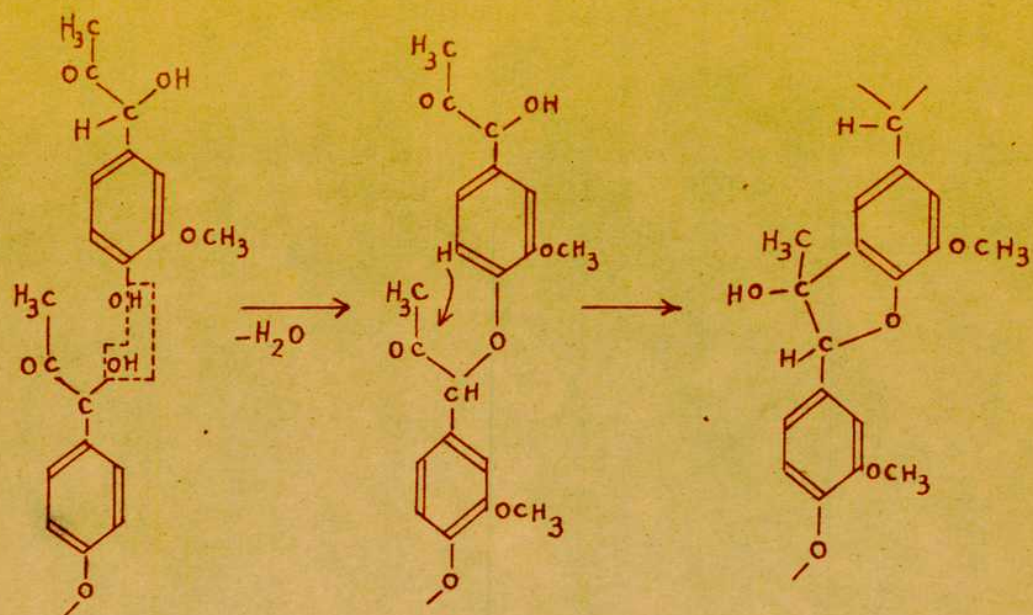
Hilbert admite que la polimerización de los precursores de la lignina requieren las siguientes condiciones:

a) la presencia de grupos hidroxilos fenólicos en posición para respecto de la cadena lateral de 3C.

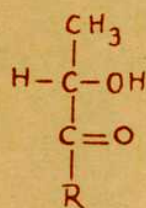
b) la presencia en la cadena lateral de grupos propenílicos conjugados con un anillo aromático.

c) la pronunciada reactividad del átomo de hidrógeno del grupo

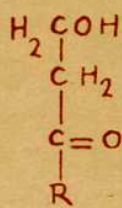




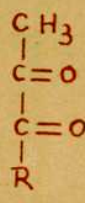
XIII



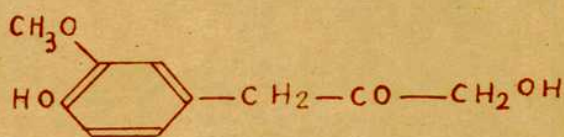
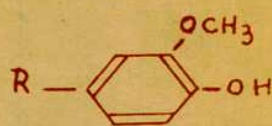
XIV



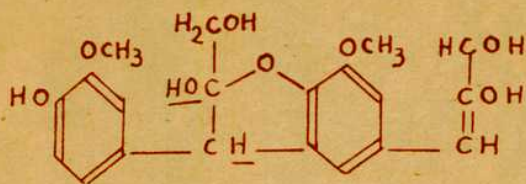
XV



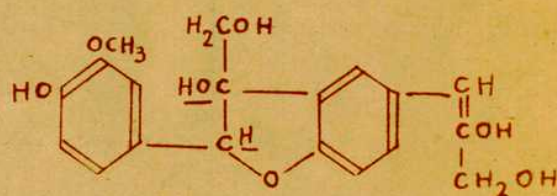
XVI



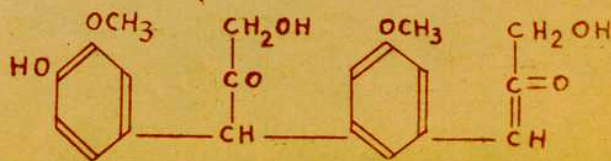
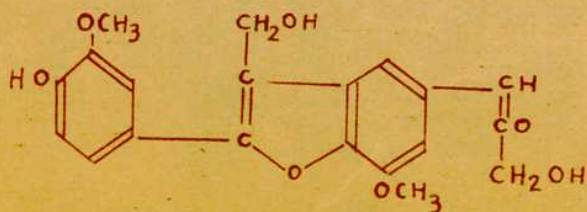
XVII



XVIII



XIX



fenólico.

d) la actividad del grupo carbinol terminal.

e) la tendencia de la cadena lateral a sufrir una transformación alílica.

f) el carácter labil del grupo metilo, en un guayacil  $\beta$ -hidroxipropanona  $\beta$ 2( la forma cetónica del "alcohol oxiconiférrico" de Hilbert).

Por polimerización del 1-guayacil 2.ceto 3 propanol XVII en forma similar a la polimerización del isoeugenol, se pueden formar dímeros del tipo XVIII y XIX y por mayor polimerización trímeros etc.

Por pérdida de  $H_2O$  se puede formar un polímero benzofuránico como XX y XXI o por apertura del anillo se puede formar XXII.

Hilbert consideró que la lignina es una mezala de polímeros de los tipos XVIII y XIX, que son derivados de reacción de condensación del alcohol cetodihidroconiferílico.

En la lignina de las angiospermas algunos de los grupos guayacilos están reemplazados por un grupo 3,5 dimetoxi-4-hidroxifenilo en el cual el átomo de H de la posición orto respecto del grupo hidroxilo está reemplazado por un grupo metoxilo, previniendo así la formación de un anillo heterocíclico.

Por pérdida de  $H_2O$  entre los OH e H subyacentes se pueden formar uniones no saturadas y dando dobles ligaduras, en esta forma se originaría la lignina nativa.

Según Hilbert las teorías sobre la constitución de la lignina son aún "altamente especulativas".

## METODOS PARA AISLAR Y DETERMINAR LIGNINA Y

### METOXILOS

#### Extracción de la lignina

Existen diversas técnicas para la separación de lignina, así como también son diversos los tratamientos que se han propuesto para la madera, previos a la extracción de aquella.

#### Tratamientos previos de la madera

Estos tratamientos tienen por fin la total eliminación de los llamados "extractivos" para evitar que puedan luego ser estos o sus productos de descomposición precipitados y calculados como lignina.

Es de uso común para tal fin, el empleo de un solvente neutro, alcohol-benceno, en partes iguales, realizando la operación en un soxhlet durante ocho horas. Cuando se determinan los extractivos por evaporación, puede colocarse aserrín en el soxhlet directamente, obstruyendo la entrada del sifón con un tapón de algodón previamente extraído.

Esta técnica solo es apropiada para maderas de escasos contenidos de extractivos, desprovistas de tanino, siendo inadecuada para aquellas que no cumplen estas condiciones.

Para estos casos se han hecho recomendaciones especiales. Los australianos recomiendan un tratamiento alcalino con  $\text{OHNa}$  0,5%. Los efectos de este tratamiento han sido muy discutidos.

El  $\text{OHNa}$  diluido y caliente disuelve una pequeña cantidad de lignina que pareciera ser una porción más reactiva que el resto. La mayor parte es solo ligeramente atacada durante un tratamiento prolongado con alcali diluido.

Modificaciones de este procedimiento permiten recuperar la lignina disuelta, mediante la precipitación de la misma



con acido acético.

Los australianos insisten en que extracciones con solventes orgánicos, tales como eter, alcohol, benceno-alcohol pueden causar errores en la determinación de lignina por la fijación de sustancias fácilmente hidrolizables productoras de furfural que producen residuos insolubles en tratamientos con  $SO_4H_2$  al 72 %. Se ha sugerido que el solvente reacciona o combina con estas sustancias y que la evaporación del solvente por secado en estufa del extracto de madera, sería responsable de este hecho.

Este procedimiento ha sido considerado ampliamente por los analistas australianos.

En cambio analistas norteamericanos proponen para sus maderas un tratamiento con alcohol-benceno y agua caliente. Este tratamiento no arrastra todas las sustancias extrañas presentes, cuando se trata de maderas que contienen materiales cerosos; siendo luego extraídas junto con la lignina que en consecuencia señala bajos valores de metoxilos.

Tambien para el caso de maderas con alto contenido de taninos resulta aún insuficiente el tratamiento con alcohol-benceno y agua por no ser ellos totalmente solubles en estos disolventes, mientras que si son disueltos por alcohol de 95%.

Este triple tratamiento tiene por finalidad lo siguientes:

- 1ª) Mediante alcohol de 95% eliminar los taninos.
- 2ª) Con alcohol benceno, eliminar resinas, aceites, grasas y ceras.
- 3ª) Con agua caliente eliminar el benceno y el resto de sustancias solubles en agua.

Como ya hemos visto este triple tratamiento se hace

innecesario en el caso de bajo o nulo contenido de taninos, pero conviene en cambio para maderas de alto contenido de los mismos, o que tengan extractivos desconocidos.

Técnica para el tratamiento de maderas con alto contenido de extractivos.-

Se pesan con exactitud 2 gr. de serrín (60-80 mallas) Este material es extraído durante 4 horas en un soxhlet con alcohol de 95%. Luego es extraído otras 4 horas con alcohol-benceno (1 a 2 en volumen). El solvente es eliminado por succión y luego lavado también por succión con alcohol para eliminar el benceno, y entonces es extraído durante 3 horas con 400 cc. de agua caliente, en un baño de agua caliente filtrado, lavado y pesado.

Técnica para el tratamiento de maderas con escaso contenido de extractivos.-

Puede emplearse en estos casos, alcohol-benceno en partes iguales, que como hemos visto da resultados satisfactorios,

La operación como en el caso anterior se realiza en un spxhlet durante 8 horas a una velocidad de cuatro a seis sifonados por hora.

Se parte de aproximadamente 2g de aserrín pesados exactamente y secados a 105°.

La cantidad de extractivos puede hallarse, ya sea por evaporación del solvente y pesada del extracto, o bien por diferencia entre los pesos de la madera extraída seca y la madera original de la que se partió.

Obtención de la lignina.-

Los metodos de obtención de lignina difieren según

-100-

sean ellos de interés industrial o de uso de laboratorio.

(10-11-12)

Los primeros están fuera de la orbita de este trabajo. En cuanto a los métodos de laboratorio, podemos considerar tres tipos. Los que por medios alcalinos disuelven la lignina quedando como insoluble la celulosa; los que mediante una hidrólisis acida separan la celulosa quedando como residuo insoluble la lignina y finalmente métodos con reactivos especiales.

Dentro de este grupo encontramos los que utilizan solución de cobre amoniacal, que disuelve la celulosa y deja insoluble la lignina llamada "lignina euproxam". Virasoro utilizó ester acetilacético sin llegar a resultados cuantitativos. (13-14)

Con respecto a los métodos alcalinos la literatura química es amplia. Mucho se ha hecho y estudiado con relación a la obtención de lignina por estos procedimientos.

Algunos analistas utilizan soluciones acuasas de OHNa al 1,5% y a temperatura de ebullición.

Otros utilizan soluciones hidroalcohólicas de OHNa en una proporción de 20 gr. de OHNa por litro de solución; estando constituida esta por cuatro partes de agua y seis de alcohol en volumen. También este proceso es a temperatura de ebullición.

En ambos casos se obtienen extractos de los que se precipita la lignina con ácido clorhídrico.

Hay además numerosas otras variaciones. Sin embargo los métodos mas comunmente utilizados en los laboratorios, con miras a valoraciones cuantitativas son los que emplean ácidos concentrados.

Dentro de estos mencionaremos por su importancia al método del  $\text{SO}_4\text{H}_2$  72% de Ritter, Seborg y Mitchell con su modificación de Riqué y el método de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  66% o "lignina Klason".

Método del  $\text{SO}_4\text{H}_2$  72%.-

Se parte aproximadamente de 2 gr. de aserrín secado a  $105^\circ$ . Se extrae en un soxhlet como indica la técnica de pag.9

Una vez extraído se seca y se pesa. El residuo seco se pasa a un Erlenmeyer con tapa esmerilada al que se agregan 25 cc.de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  72% y se mantiene durante 2 horas a  $20^\circ\text{C}$ . Luego se diluye el ácido hasta llevarlo al 3% y se calienta a reflujo durante 4 horas. El residuo se filtra, lava y seca.

Mediante la modificación de Riqué se disminuye el tiempo de calentamiento a reflujo; para ello se sustituye este tratamiento por un calentamiento de la solución al 3%, en autoclave a  $120^\circ$  durante 1 hora.

Los resultados en ambos casos son similares.

Método del  $\text{SO}_4\text{H}_2$  66%.-

Por cada 1,5 gr. de material extraído colocado en un Erlenmeyer de 500cc, se agrega lentamente 30 cc. de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  66% c = 1,585 evitando formación de grumos, pues entonces no puede llegar el ácido como corresponde. El residuo tiene que quedar bien humedecido. Si ello no ocurre se agrega unos mililitros mas de ácido.

Se deja reposar de 20 a 24 horas.

Se diluye a 350-400 cc. con agua. Se pone a ebullición suave con refrigerante a reflujo durante dos horas.

Se lava muy bien hasta eliminación de acidez. Se seca y pesa en un crisol tarado.

La lignina contenida es calculada sobre la base de muestra original, de madera.

Valoración de grupos OCH<sub>3</sub>.

La valoración de estos grupos se lleva a cabo mediante el calentamiento, a relativamente altas temperaturas, de aserrín de madera seco con ácido iodhídrico, hecho general para grupos metoxilicos aromáticos, que transforman estos grupos en ICH<sub>3</sub> el que es arrastrado mediante una corriente de CO<sub>2</sub>, para ser absorbido finalmente en una solución alcohólica de NO<sub>3</sub>Ag. El ICH<sub>3</sub> reacciona con este dando un precipitado amarillo de IAg, el que es filtrado, secado y pesado. El contenido de metoxilos correspondiente es luego calculado mediante factores de conversión adecuados.

Si bien esta reacción no es específica para los grupos metoxilos, pues es general para grupos alquilos, no hay mayores dificultades, pues según Phillips, la presencia de grupos etoxilos ha sido encontrada muy raramente en maderas. Por otro lado la diferencia entre los puntos de ebullición del ICH<sub>3</sub> 42° y del IC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 72° hace una operación sencilla impedir el pasaje del IC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> en caso de existir, mediante un buen control de la temperatura en la columna de pasaje del ICH<sub>3</sub> que no debe exceder los límites de 45°-60°.

Algunos investigadores sostienen que muchas sustancias separan sus metoxilos con dificultad al calentarlas con ácido iodhídrico, haciendo muy lenta la operación o dando resultados bajos.

Por ello se han propuesto el agregado de un gran número de sustancias para evitar estos posibles inconvenientes, tales como anhídrido acético, anhídrido acético glacial, fenol, etc.

Se propone <sup>(17)</sup>anhídrido acético, además de <sup>(18)</sup>para acelerar el proceso, para evitar la tendencia de algunas sustancias a la

resinificación, durante la reacción y como consecuencia obtener bajos resultados.

Sin embargo Samsee y Ms Hard llegaron a la conclusión de que estos agregados falseaban los resultados en exceso, mientras que el uso de ácido iodhídrico solo, daba resultados exactos con cualquier madera o derivados celulósicos, salvo raras excepciones de algún compuesto muy insoluble.

El método standard de La U.S. Forest Products Laboratory recomienda el uso, unicamente de IH para maderas y pulpas.

Para valorar el IAg formado hay varios métodos. El de Zeigel consiste en la absorción del  $\text{ICH}_3$  en una solución de  $\text{NO}_3\text{Ag}$  lo que conduce a la formación de  $\text{IAg}.\text{NO}_3\text{Ag}$ . Por tal motivo la solución y el precipitado es digerido con agua hasta descomposición de este doble compuesto. La insuficiente digestión conduce a altos resultados.

El IAg formado es entonces filtrado y pesado.

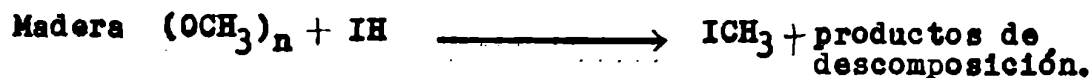
Existen otros métodos de tipo volumétrico. Uno de ellos consiste en la conversión de grupos alquilo a ioduro de alquilo mediante el tratamiento con ácido iodhídrico como el anterior pero valorando el  $\text{NO}_3\text{Ag}$  remanente en el grasco de absorción con solución standard de sulfocianuro de potasio, usando como indicador una solución saturada de alumbre férrico acidificada con ácido nítrico.

Otro método de gran importancia y exactitud, preferible a otros métodos volumétricos por su gran factor de titulación es el procedimiento de Tappi Standard.

En este método el ioduro de alquilo es absorbido en una solución acética de acetato de potasio, al cual es agregado un poco de  $\text{Br}_2$ , que oxida el ioduro a iodato. Posteriormente se hace la determinación iodométrica del iodato usando ioduro de potasio, y tiosulfato standard.

El  $\text{Br}_2$  libre es destruido antes de agregar el IK por tratamiento con un exceso de ácido fórmico el que es oxidado por el bromo presente.

Las reacciones que tienen lugar son las siguientes:



Este método también tiene la ventaja de que fosfinas y sulfurosos no afectan los resultados.

#### Procedimiento de Tappi Standard

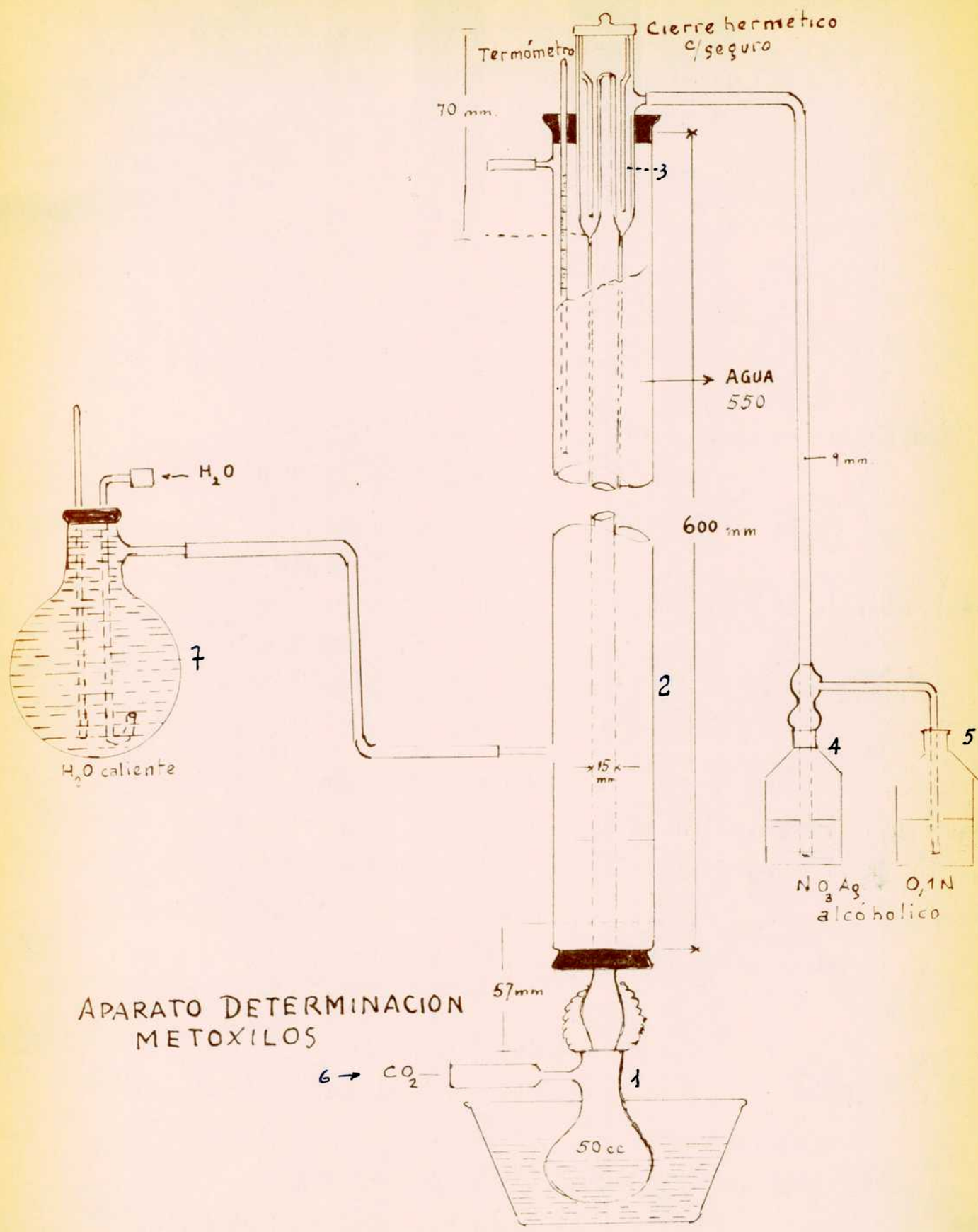
El aparato puede ser el mismo que el utilizado para el método Zeigel.

En el frasco de reacción se coloca 15 ml. de IH y 7 g de fenol. Unas pocas gotas de ácido hipofosforoso preservan la liberación de iodo libre. Una solución compuesta de igual volumen de  $\text{SO}_4\text{Cd}$  5% y  $\text{B}_2\text{O}_3\text{Na}_2$  se colocan en la trampa. Se usa una mínima cantidad de solución haciendo para ello que la entrada al depurador esté a no más de 4 mm del fondo.

La corriente de  $\text{CO}_2$  a razón de 60 burbujas por minuto.

En el frasco receptor se agrega 20 ml de acetato de potasio al 10% en ácido acético glacial al cual han sido agregadas 15 gotas de  $\text{Br}_2$ . Los 20 ml se reparten en 12 ml para el primer receptor y 8 ml para el segundo. La reacción lleva un tiempo de 50 a 60 minutos.

El contenido de estos frascos es pasado a un Erlen-



APARATO DETERMINACION METOXILOS



meyer de 250 ml que contiene 15 ml de solución acuosa de acetato de sodio al 25%. La solución es diluida a 125 ml con agua y 6 gotas de ácido fórmico al 90% son agregadas.

Se agita el frasco hasta que el color del bromo ha desaparecido, entonces se agregan 12 gotas mas de ácido fórmico.

Se deja descansar 1 a 2 minutos. Se agrega luego 10 ml de IK al 10% y 10 ml de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  al 10%. El iodo libre es titulado con tiosulfato de sodio standard y como indicador almidón.

#### Procedimiento del método de Zeigel. (20)

##### Aparato (Ver esquema)

El frasco de reacción 1 está ~~conectado~~ a una columna (2) que es ~~enteramente~~ efectiva en el reflujo de ácido iodhídrico. La columna está provista en la parte superior de una trampa (3) A continuación vienen los frascos de absorción (4 y 5). Un Kipp (6) provee de  $\text{CO}_2$  para hacer el arrastre del  $\text{ICH}_3$  y mediante el calentamiento de un recipiente con agua (7) se mantiene en la columna una temperatura constante adecuada.

##### Técnica:

Se pesa con exactitud aproximadamente 0,5g de aserrín seco. Se coloca en el balón de reacción al que se agrega 15 cc. de IH (57%) p.e.:1,7; se une al condensador, previo humedecimiento del esmeril con IH para sellar bien las juntas.

Se calienta en baño de glicerina a  $130^\circ - 140^\circ$  (no conviene mayor temperatura, pues se hace una ebullición demasiado tumultuosa con lo que el aserrín puede pasar al tubo de admisión del  $\text{CO}_2$ ).

La temperatura del agua en el refrigerante se mantiene a  $45^\circ - 60^\circ$  por medio de un precalentador, al que a su vez lle-

ga el agua desde una canilla.

Esta temperatura permite al pasaje del  $\text{ICH}_3$ , al mismo tiempo que reduce su solubilidad en los reactivos, mientras que el  $\text{IH}$  refluye totalmente.

En la parte superior del refrigerante existe una trampa en la que va colocada una suspensión acuosa de  $\text{P}$  rojo, con el objeto de retener, cualquier posible pasaje de  $\text{IH}$  o iodo libre como también un posible pasaje de  $\text{SH}_2$  si se usa el método de precipitación.

El  $\text{CO}_2$  es admitido a través del costado del balón de reacción a razón de 1 a 2 burbujas por segundo.

El  $\text{ICH}_3$  es absorbido en 35 cc de  $\text{NO}_3\text{Ag}$  colocado en los frascos correspondientes.

El calentamiento del balón de reacción se continua hasta que la solución de  $\text{NO}_3\text{Ag}$  al principio lechosa se haga perfectamente clara. Esto requiere de 1 a 2 horas.

Terminado esto se pasa el contenido del Erlenmeyer de absorción a un vaso de precipitado, se lleva a 200 cc con agua y se agrega 10 cc de  $\text{NO}_3\text{H}$  concentrado. (Ya hemos visto que esta operación tiene por fin destruir el compuesto el compuesto  $\text{IAgNO}_3\text{Ag}$  formado). Se hierve suavemente durante 15', luego se enfría y se filtra a través de un crisol filtrante de poro fino previamente tarado. Se lava el ppdo, se seca a  $105^\circ$  en estufa durante  $1\frac{1}{2}$  hora. Se enfría en desecador y se pesa como  $\text{IAg}$ .

#### Preparación de reactivos.-

##### Solución de $\text{NO}_3\text{Ag}$

Se prepara disolviendo 17 g de sal pura en 50 cc de agua y llevada a 1 litro con alcohol etílico  $95^\circ$  previamente pu-

rificado.

Se eliminan las aldehidas del alcohol de la siguiente manera: Se disuelve 1,5 g de  $\text{NO}_3\text{Ag}$  en 3 cc de agua, se agrega a un litro de alcohol de 95° y se agita bien. Se disuelven 3 g de  $\text{OH Na}$  en cerca de 15 ml de alcohol de 95°. Se calienta la solución de alcohol suavemente, se enfría y agrega a la solución principal.

Se agita bien, dejar reposar varios días, se sifona la solución clara y se destila agregando piedra pomez para evitar que el líquido salte.

#### Acido iodhídrico

Si el ácido no es "water-white" y de p.e. 1,7 debe ser redistilado. El ácido se coloca en un balón de destilación con unos pocos gramos de P rojo. Los flancos del balón serán protegidos de un recalentamiento colocando sobre una pieza de asbesto con un agujero en el centro suficientemente grande como para permitir que se caliente solo el líquido del balón. El destilado se produce a los 120°-130°C.

Se recoge y se almacena en un frasco de boca esmerilada de color caramelo. Como conservador puede utilizarse  $\text{PO}_2\text{H}_3$ . El IH "Baker" lo tiene en una proporción de 0.08 %.

#### Anhídrido carbónico

El anhídrido carbónico es producido por un Kipp y luego es pasado por dos frascos que contienen  $\text{CO}_3\text{K}_2$  y  $\text{SO}_4\text{H}_2$  respectivamente.

ORIGEN DE LAS MUESTRAS

Las muestras fueron coleccionadas por diversas comisiones de técnicos, durante sus giras periodicas por las zonas boscosas de nuestro país.

Los herbarios correspondientes a estas muestras se encuentran debidamente clasificados y conservados en la División Botánica de la Dirección Nacional de Bosques.

ESPECIES ANALIZADAS

NOMBRE COMUN	NOMBRE CIENTIFICO	FAMILIA
Guindo	Nothofagus betuloides	Fagaceas
Ñire	Nothofagus antarctica	Fagaceas
Lenga	Nothofagus pumilio	Fagaceas
Quebrachó blanco	Aspidosperma quebracho-blanco	Apocinaceas
Quebracho colorado	Schinopsis balansae	Anarcadiaceas
Eucalipto	Eucaliptus glóbulus	Mirtaceas
Quillay	Bredemeyera Collettioides	Poligalaceas
Cacheta	Cecropia adenopus	Moraceas
Loro blanco	Bastardiopsis densiflora	Malvaceas
Sauce criollo	Salix humboltiana	Salicaceas
Palo santo	Bulnesia sarmientoi	Zigofilaceas
Roble del país	Amburana cearensis	Leguminosas
Palma blanca	Copérnica alba	Palmaceas
Palma colorada	Copérnica alba	Palmaceas
Palma negra	Copérnica alba	Palmaceas
Ciprés calvo	Taxodium distichum	Taxodiaceas
Pino paraná	Araucaria angustifolia	Araucariaceas
Pino del cerro	Podocarpus parlatorei	Podocarpaceas

----- o -----

## PARTE EXPERIMENTAL

### Origen y preparación de las muestras

Los análisis realizados en coníferas y gramíneas dieron ausencia de metoxilos en las determinaciones realizadas sobre lignina de plantas de reciente germinación.

Estos grupos los va adquiriendo poco a poco hasta llegar a total madurez. Sin embargo esto es mas notable en gramíneas que en coníferas, ya que en brotes de pino, el contenido de metoxilos en la madera total fué solo algo superior al correspondiente en lignina.

En cambio la formación de lignina comienza muy temprano, aún en raíces jóvenes se hallaron valores del 12%.

En los hidratos de carbono se ha determinado la presencia de un gran número de grupos  $OCH_3$ , que con el tiempo pierden, a medida que van aumentando los grupos metoxilos de la lignina. De ello resulta muy posible la participación de los hidratos de carbono en la formación de la lignina.

De estos hechos podría postularse que la metilación de la lignina fuera un proceso secundario, de tal modo que la lignina al principio estuviera libre de  $OCH_3$ .

Cuando la planta madura, tiene lugar un rápido incremento en el contenido de lignina y una rápida metilación de la misma.

### Toma de la muestra

Teniendo en cuenta los hechos anteriormente mencionados y con el fin de llegar a resultados comparables, se han utilizado para las determinaciones muestras extraídas de árboles adultos, siguiendo las normas generales empleadas por el laboratorio. Esta consiste en tomar para cada caso, tortas cilíndricas de 15 cm.

de altura y cortadas a una distancia del suelo de 1,30 m. contando a partir de la base inferior del cilindro. Estas tortas cilíndricas son luego descortezadas y con el auxilio de un hacha reducidas a astillas de 10 a 15 cm. de largo, las que luego son mezcladas y sometidas a una operación de "cuarteo". De este modo se obtiene una porción representativa de astillas, las que son sometidas a un proceso de molienda, en un molino a martillos provisto de tamiz de poro grande ( 3 mm. de diámetro ).

Este tratamiento produce un aserrín en que se mezclan astillas de 7 a 8 mm. de longitud, hasta polvo fino.

Este producto puede aun someterse a la acción de un molino a bolas totalmente metálico, necesario para obtener un polvo fino y homogéneo.

Por último se pasa por una serie de tamices. Nosotros hemos empleado para las determinaciones lo que queda sobre el tamiz de de malla 60.

En la pág. 18<sup>1</sup> acompañamos un cuadro con los nombres de las maderas analizadas y las familias a las que pertenecen.

#### Metodos usados en el presente trabajo

##### Lignina

Adoptamos para las determinaciones de lignina el método del  $\text{SO}_4\text{H}_2$  66%, por encontrarle ventajas en lo que respecta a la distribución del tiempo utilizado en las determinaciones. Tuvimos en cuenta al optar por él, los trabajos realizados por Virasoro, en concordancia con Hagglund que demostraron, que el contenido de lignina es constante en un rango de concentración del  $\text{SO}_4\text{H}_2$  de 66% a 75%. Así determinaciones de lignina Klason fueron repetidas usando  $\text{SO}_4\text{H}_2$  66% - 69% - 72% y 75%.

Los respectivos porcentajes de lignina fueron 23,5% 23,7% 23,9% y 24%. Los contenidos de metoxilos de estas fracciones fueron 17,9% 18% 18% 17,4% respectivamente.

Para las distintas concentraciones varían los tiempos de hidrólisis empleados, como así también la temperatura.

Para el tratamiento previo de las maderas, hemos tenido en cuenta al elegir el método, que las maderas analizadas poseían escasa cantidad de extractivos. Por eso adoptamos el de alcohol-benceno en partes iguales.

La operación la realizamos a partir de un peso determinado de madera secada a 105°, la que colocamos en el Soxhlet, dentro de un cartucho poroso. Usamos este cartucho para poder recuperar el aserrín totalmente; de tal modo que una vez extraído, lo secamos y determinamos sobre él lignina. Referimos luego esta al peso original de madera puesta en el cartucho.

### Metoxilos

Para la determinación de metoxilos en madera utilizamos el método de Zeigel.

Este mismo método lo adoptamos para la determinación de metoxilos en lignina, poniendo en el lavado de esta última especial atención, para evitar en lo posible que la acción del ácido iodhídrico sobre los restos del  $\text{SO}_4\text{H}_2$  pudieran darnos compuestos sulfurados, que interfirieran luego en nuestras determinaciones.

### Valoraciones realizadas.-

Hemos agrupado las determinaciones realizadas en cuatro tablas que fueron confeccionadas de la siguiente manera:

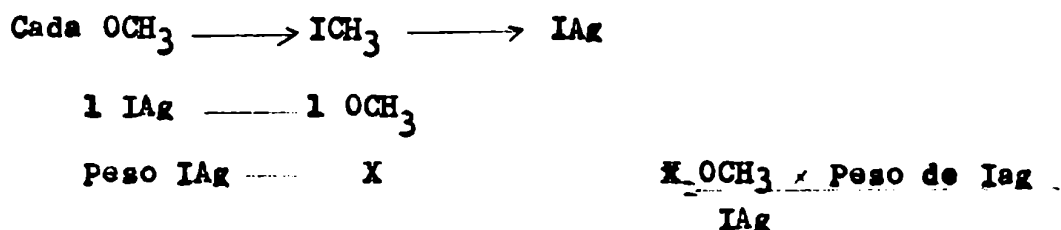
#### Tabla I

Contiene las determinaciones de metoxilos en madera.

En un pesa filtro, llevamos hasta constancia de peso a 105°, aproximadamente 0,5 g. de aserrín.

Sobre este aserrín hacemos las valoraciones de metoxilos, obteniendo un peso determinado de IAg.

Calculamos el porcentaje de metoxilos de la siguiente manera:



Para obtener el porcentaje de  $\text{OCH}_3$  sobre muestra de madera:

$$\% \text{OCH}_3 = \frac{x \cdot 100}{\text{Peso muestra}} = \frac{\text{OCH}_3 \times \text{Peso de IAg}}{\text{IAg} \times \text{Peso muestra}} \cdot 100$$

$$\% \text{OCH}_3 = 13,2 \frac{\text{Peso IAg}}{\text{Peso muestra}}$$

Ej. para Guindo:

Peso de aserrín secado a 105°      0,4787 g.

Peso de IAg secado a 105°      0,2310 g.

$$\% \text{OCH}_3 = \frac{13,2 \times 0,2310}{0,4787} = 6,37\%$$

Tabla II

Contiene determinaciones de lignina

Partimos de aproximadamente 1,5 g de aserrín llevando hasta constancia de peso en estufa a 105°. Hacemos la extracción co-colando el el aserrín en un cartucho poroso, con lo que evitamos pérdida de aserrín. Una vez extraído lo tratamos con el  $\text{SO}_4\text{H}_2$  66% siguiendo la técnica indicada, y la lignina obtenida, lavada, seca-



da y pesada la referencia al aserrín de madera original.

Ej. Cálculos:

$$\frac{\text{Peso lignina obtenida} \cdot 100}{\text{Peso aserrín}} = \text{lig.}\%$$

Ej. Guindo:

$$\frac{0,2812 \cdot 100}{1,4974} = 17,77\%$$

### Tabla III

Contiene las determinaciones de metoxilos en lignina

Estas fueron hechas y calculadas igual que para metoxilos en madera.

### Tabla IV

Para obtener una relación mas clara de la distribución de los metoxilos hemos hecho esta tabla.

En la columna 2 hemos puesto el contenido de metoxilos en madera, hallados en las distintas especies analizadas, de acuerdo con la tabla I.

En la columna 3 van los porcentajes de lignina en madera, tomadas de tabla II.

En la columna 4 hemos colocado el contenido de metoxilos en lignina, según los valores dados en la tabla III.

En la columna 5 hemos calculado cual hubiera sido el contenido de  $\text{OCH}_3$  en madera, si todos estos grupos estuvieran unidos solo a la lignina.

Por ejemplo para el caso del Guindo hemos calculado así:

$$\begin{aligned} &\text{Por cada 100 gr.de lignina} \quad \text{-----} \quad 20,57 \text{ gr.de } \text{OCH}_3 \\ &(\text{Por cada 100 gr.de madera}) \quad 16\text{gr.lignina} \quad \text{---} \quad x \text{ gr. de } \text{OCH}_3 \\ &x = \frac{16 \times 20,57}{100} = 3,92 \text{ g. de } \text{OCH}_3 \text{ por 100 g de mader} \\ &\quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{ra.} \end{aligned}$$

En la columna 6 hemos puesto la diferencia entre el por-

DETERMINACIONES DE METOXILOS EN MADERAS

(realizadas sobre aserrin secado a 105°)

T A B L A I

Especies	Peso de aserrin	Peso de IAg	Porcentaje de metoxilos	Promedio
Guindo	0,4787	0,2310	6,37	6,26
	0,4686	0,2190	6,16	
Nire	0,4791	0,2210	6,09	6,09
	0,4560	0,2111	6,10	
Lenga	0,4780	0,2415	6,66	6,66
	0,4675	0,2360	6,66	
Quebracho blanco	0,4585	0,2087	6,01	6,28
	0,4690	0,2328	6,55	
Quebracho blanco (corteza)	0,4485	0,1810	5,21	5,06
	0,4875	0,1820	4,92	
Eucaliptus	0,5075	0,2610	6,78	6,92
	0,4515	0,2585	7,05	
Quillay	0,5146	0,2488	6,38	6,25
	0,5090	0,2360	6,12	
Cacheta	0,4703	0,1808	5,07	5,03
	0,5325	0,2018	5,00	
Lor o blanco	0,4700	0,1997	5,60	5,59
	0,5340	0,2258	5,58	
Sauce criollo	0,4407	0,1994	5,97	6,02
	0,4937	0,2270	6,07	
Palo santo	0,4781	0,2207	6,07	6,70
	0,5222	0,3005	7,17	
	0,5330	0,2774	6,86	
Roble del país	0,4945	0,2061	5,50	5,70
	0,5031	0,2213	5,90	
Palma blanca	0,5350	0,2100	5,39	5,20
	0,5630	0,2231	5,23	
Palma colorada	0,5175	0,2115	5,39	5,34
	0,5078	0,2039	5,30	
Palma negra	0,5022	0,2282	6,00	5,88
	0,4683	0,2185	5,76	
Quebracho colorado	0,5509	0,2145	5,13	4,87
	0,6423	0,2245	4,61	
Cipres calvo	0,4815	0,2320	6,36	6,36
	0,5125	0,2635	6,79	
	0,4640	0,2095	5,95	
Pino paraná	0,4859	0,2240	5,40	5,39
	0,6090	0,2486	5,38	
Pino paraná (corteza)	0,4958	0,1230	3,70	3,70
Pino del cerro	0,5250	0,2268	5,70	5,60
	0,5322	0,2302	5,59	

DETERMINACIONES DE LIGNINA EN MADERAS

(realizadas sobre aserrín secado a 105°)

T A B L A II

Especies	Peso de aserrín	peso de lignina	Porcentaje de lignina	Promedio
Guindo	1,4974	0,2812	17,77	18,03
	1,4269	0,2891	17,75	
	1,0342	0,2023	19,78	
Ñire	1,5315	0,3715	24,27	21,20
	1,4509	0,3155	21,74	
	1,3810	0,2845	20,60	
Lenga	1,2842	0,2798	21,70	19,97
	1,4707	0,2683	18,24	
Quebracho blanco	1,4160	0,4093	28,80	28,40
	1,4558	0,4077	28,00	
Quebracho blanco (corteza)	1,3684	0,3219	23,52	24,26
	1,2817	0,3354	25,00	
Eucaliptus	1,5584	0,3692	23,69	23,80
	1,5419	0,3715	24,01	
Quillay	1,3667	0,2568	18,78	18,11
	1,2473	0,2177	17,45	
Cacheta	1,5341	0,3069	20,01	19,57
	1,9935	0,3814	19,13	
Loro blanco	1,2814	0,4120	32,15	28,15
	0,9185	0,2520	27,43	
Sauce criollo	1,2814	0,4120	32,15	28,15
	1,4379	0,3083	27,43	
Palo santo	1,3972	0,4169	29,83	29,83
Roble del país	1,0030	0,3905	26,03	24,63
	1,8623	0,3954	21,23	
Palma colorada	1,6030	0,4904	28,95	29,51
	1,4614	0,4397	30,08	
Palma negra	1,3114	0,4238	32,24	32,69
	1,4431	0,4785	33,15	
Ciprés calvo	1,1468	0,3881	33,84	32,95
	1,5049	0,4825	32,06	
Pino paraná	1,7760	0,6540	36,82	35,95
	1,6010	0,5632	35,08	
Pino del cerro	1,7111	0,5853	34,21	34,86
	2,0210	0,7180	35,52	

DETERMINACIONES DE METOXILAS EN LIGNINA

(realizadas sobre lignina secado a 105°)

T A B L A III

Especies	Peso de aserrín	Peso de IAg	Porcentaje de metoxilos	Promedio
Guindo	0,4525	0,7047	20,57	20,25
	0,5221	0,8037	19,94	
Ñire	0,3665	0,4520	16,27	16,64
	0,4317	0,5563	17,01	
Lenga	0,4990	0,7503	19,84	19,52
	0,5032	0,7323	19,21	
Quebracho colorado	0,4480	0,5773	17,00	17,25
	0,5135	0,6806	17,50	
Quebracho blanco (corteza)	0,4790	0,4708	13,00	13,10
	0,4991	0,4991	13,20	
Eucalipto	0,4765	0,6881	19,06	19,33
	0,4613	0,7448	19,61	
Quillay	0,4613	0,7362	21,05	20,98
	0,4091	0,6477	20,90	
Cache ta	0,5132	0,7509	18,80	19,00
	0,4853	0,7050	19,20	
Lore blanco	0,4078	0,6002	19,41	19,60
	0,5114	0,7670	19,80	
Sauce criollo	0,4580	0,6532	18,82	19,06
	0,4925	0,6908	19,30	
Palo santo	0,5448	0,6830	16,64	16,64
	0,			
Roble del país	0,3862	0,5387	18,41	18,70
	0,4971	0,7189	19,09	
Palma blanca	0,4260	0,5209	16,14	16,24
	0,4131	0,5135	16,41	
Palmanegra	0,4668	0,5525	15,62	15,36
	0,5023	0,5135	15,11	
Ciprés calvo	0,4558	0,5592	16,19	16,28
	0,4133	0,5128	16,33	
Pino Paraná	0,4632	0,4873	13,71	13,90
	0,5100	0,5517	14,28	
Pino del cerro	0,5592	0,6344	14,97	15,10
	0,5431	0,6370	15,24	

T A B L A   I V

	1	2	3	4	5
Especies	% OCH <sub>3</sub> en maderas	% de lignina	% de OCH <sub>3</sub> en lignina	% OCH <sub>3</sub> teórico en madera	diferencia 2-5
Guindo	6,25	18,03	20,25	3,65	2,61
Nire	6,09	21,20	16,64	3,52	2,57
Lenga	6,66	19,97	19,52	3,89	2,77
Quebracho blanco	6,28	28,40	17,25	4,90	1,38
Quebracho blanco (corteza)	5,06	24,26	13,10	3,18	2,88
Eucaliptus	6,92	23,80	19,33	4,60	2,32
Quillay	6,25	18,11	20,98	3,80	2,45
Cacheta	5,03	19,57	19,00	3,72	1,31
Loro blanco	5,59	28,15	19,60	5,51	0,08
Sauce criollo	6,02	21,70	19,06	4,14	2,88
Palo santo	6,70	29,83	17,01	5,07	1,63
Roble del país	5,70	24,63	18,70	4,60	1,10
Palma colorada	5,34	29,51	16,27	4,80	0,54
Palma negra	5,86	32,69	15,36	5,02	0,86
Ciprés calvo	6,36	32,95	16,28	5,36	1,00
Pino paraná	5,39	35,95	13,99	5,03	0,36
Pino del cerro	5,60	34,86	15,10	5,26	0,34

centaje de metoxilos en madera, obtenido y el teórico calculado. Es decir columna (5 - 2)/.

Así para nuestro ejemplo Guindo, hemos hallado prácticamente 6,26% de metoxilos en madera y teóricamente 3,92 %.

La diferencia  $6,26 - 3,92 = 2,34$  % corresponden a metoxilos unidos a otras sustancias o que se han separado de la lignina en alguna de las etapas de preparación.

### COMENTARIOS

Los dos mas grandes constituyentes de la madera, celulosa y lignina, producen al someterlos a la destilación destructiva diferentes productos de destilación.

La celulosa , cuando se la somete a la destilación, no produce metanol, por eso aparentemente la lignina es la única productora de metanol en madera.

Los grupos metoxilos se encuentran en lignina y en algunas maderas; se hallan también en polisacáridos y extractivos.

Es un hecho experimental que las coníferas no se comportan del mismo modo que las latifoliadas, desde el punto de vista de la producción de alcohol metílico.

Ritter y Feck han encontrado, que las coníferas, como regla producen en general solo entre 30% y 50% del alcohol metílico que producen las latifoliadas.

Esta diferencia es aún mas grande de la que podría esperarse, teniendo en cuenta los diferentes contenidos de metoxilos en unas y otras maderas.

La bibliografía da para las coníferas, alrededor del 85% de los metoxilos que poseen las latifoliadas.

Trabajos realizados por Doré demuestran que prácticamente todos los metoxilos de las coníferas estarían unidos a la lig-

nina, no ocurriendo lo mismo con las latifoliadas.

Esto podría explicar la diferente producción de alcohol metílico. Es posible que los metoxilos no combinados con la lignina sean mas facilmente obtenidos como alcohol metílico que los metoxilos asociados con lignina.

La determinación de metoxilos no es pues una medida directa de la cantidad de metanol que pueda ser obtenida por destilación destructiva de la madera.

En general, la mayor cantidad de metanol se obtienen de maderas que señalan los mas altos valores de metoxilos. No siempre esto se cumple como puede verse en el siguiente cuadro:

Espeie	Metoxilos por el metodo de Zeigel	Alcohol metílico por destilac.destruet.
abedul	6,07	1,54
arce	7,25	1,76
corteza roble	5,74	1,72
nogal	5.63	2.08

La relación entre el porcentaje de grupos Metoxilos y el porcentaje de metanol obtenido por destilación es aproximadamente 3 a 1.

Este hecho significaría, quizá, que una variación en los métodos de destilación podría producir un mayor porcentaje de metanol.

El metanol es hoy producido mas barato y abundante por Medios sintéticos, aunque por su gran demanda, ha sido considerada la posibilidad de su producción como subproducto de otras industrias madereras.

Los mas importantes usos del metanol son: como solvente , agente desnaturizante de alcohol metílico, gas anticongelante, fabricación de formaldehido, síntesis orgánica, perfumaría etc.

El método de Zeigel es satisfactorio y exacto pero tiene algunas pequeñas objeciones, requiere purificación rigurosa de reactivos especialmente del ácido iodhídrico que deber ser "water-white" p.e. 1,7 y del  $\text{NO}_3\text{Ag}$  alcoholico que debe estar libre de aldehidas volátiles.

Requiere además, atención del proceso, número de burbujas, mantenimiento de la temperatura adecuada en la camisa del refrigerante etc.

Interfieren en este método sulfuros y fosfinas.

Insuficiente digestión del  $\text{IAg}$  puede conducir a altos resultados, al quedar el  $\text{NO}_3\text{Ag}$   $\text{IAg}$  sin transformar totalmente en  $\text{IAg}$ .

La determinación de metoxilos según Ziegel puede ser hecha con exactitud, de modo que si la composición de la lignina de todas las maderas fuera la misma, y si los metoxilos estuvieran solo relacionados con la lignina podría ser la determinación de metoxilos un método exacto para determinar lignina en madera. Sin embargo esto no es lo que ocurre, ni las ligninas de todas las maderas tienen la misma composición ni todos los metoxilos determinados en madera están asociados a la lignina. Una apreciable cantidad de metoxilos puede estar unido a los carbohidratos.

Medidas cuantitativas sobre madera de abeto que fueron hechas por Hügglund y Saudelin dieron un contenido total de metoxilos de 4,76%, del que 0,56% estaba unido a carbohidratos y 4,04% a lignina.

Ritter encontró que una gran cantidad de  $\text{OCH}_3$  fueron separados durante la extracción de lignina.

Damos a continuación una tabla de la distribución de metoxilos en madera, realizada por Ritter y Barbour.



Fracción de madera	Pino gigante California	Roble blanco
Metoxilos corresp.a maderas total	5.71	6.38
Metoxilos corresp.a maderas extraída	4.70	5.91
Metoxilos correspondien. materiales extraños	1.01	0.47
Metoxilos corresp.a lignina maderas, ext.	4.17	4.55
Metoxilos corresp.a hollac. extraída	0.53	1.36

Es posible remover una gran parte de los metoxilos fácilmente separables de los carbohidratos por tratamiento de maderas con  $\text{OH Na } 10\%$ . Si el contenido de metoxilos del residuo es entonces determinado, es posible estimar el contenido de lignina, si uno conoce el contenido de metoxilos en lignina.

Kalb usando sus métodos para extraer la lignina de una serie de sustancias lignificadas encontró los siguientes valores:

	% $\text{CH}_3\text{O}$		% $\text{CH}_3\text{O}$
abeto	15,87	fresno	21,93
pino	15,69	almendro	22,01
haya	21,91	duraznero	20,07
roble	21,86		

Por este cuadro puede verse que el contenido de  $\text{OCH}_3$  en lignina varía entre 15%-16% en el caso de coníferas y entre 20-22% en el caso de latifoliadas.

De acuerdo con los datos de este trabajo existen algunas variaciones con respecto a los límites dados en el trabajo de Kalb. Encontramos así que oscilan para coníferas (tabla 3)

entre 14% y 16%, y para latifoliadas también en general, un límite mas bajo, oscilando entre 19% y 21%.

Según un estudio de Wise y Rathoff las ligninas de maderas tropicales parecen tener un contenido de metoxilos intermedio entre latifoliadas y coníferas. Nosotros hemos hallado para la lignina de quebracho blanco un contenido de metoxilos de 17% que es también un valor intermedio a los hallados para coníferas y latifoliadas.

Vemos también que las palmas se aproximan por sus contenidos de metoxilos en lignina (tabla 3) lo mismo que por su contenido en lignina (tabla 2) a las coníferas, sobre todo a medida que alcanzan mayor grado de madurez (blanca colorada--- negra).

Esta semejanza también se cumple con respecto al contenido de metoxilos en madera.

Encontramos también para nuestros análisis que el promedio de metoxilos en madera de coníferas corre ligeramente mas bajo que en latifoliadas, aunque encontramos por ejemplo un bajo contenido de metoxilo para Cacheta 5.03% como así también para loro blanco y roble del país con valores de 5,60 y 5,70 respectivamente.

Se destaca por sus altos valores el eucalipto 6,92% y Palo Santo 6.70%.

Mientras que para la serie de las coníferas hallamos para el Ciprés Calvo mayores valores que los esperados, 6,36%.

En un trabajo de Ritter y Fleck se ve también que "cedro incienso", conífera, se acerca por su contenido de metoxilos a las latifoliadas.

Fueron analizadas también dos cortezas y se comprobó que sus valores de metoxilos corren inferiores a los correspondientes a la madera. Así en Quebracho blanco hallamos valores de

6,28% para madera y 5.06% para corteza y para Pino Paraná en madera encontramos 5,39% y en corteza 3,70%.

En las determinaciones de lignina vemos que los valores mas altos corresponden a las coníferas a las que se acercan las palmas con valores 32,70% en la llamada Negra que es la correspondiente al estado mas maduro.

Los valores de las latifoliadas son notablemente mas bajos, oscilan entre 18% y 22% aunque encontramos para Quebracho Blanco, Loro Blanco y Palo Santo valores mas altos de alrededor de 28%.

El diferente porcentaje de metoxilos en coníferas y latifoliadas sugiere que hay una diferencia en la unión de los grupos metoxilos en las dos clases de madera.

Vemos por la tabla 4 columna 5 que para coníferas y palmas el % de metoxilos real y teórico difiere dentro de los errores experimentales, como si todos los metoxilos estuvieran unidos a la lignina.

Mientras que es bastante general que ello no ocurra en latifoliadas, con excepción de Loro Blanco.

En los Nothofagus encontramos las mayores diferencias con alrededor de 40% no recuperado en lignina.

Este hecho experimental no justifica que todos los metoxilos no recuperados en lignina esten asociados con algunos otros constituyentes que lignina. Pues es probable que durante el tratamiento con  $\text{SO}_4\text{H}_2$  o durante la ebullición pudieran algunos metoxilos ser hidrolizables.

### RESUMEN

El principal objeto de este trabajo ha sido conocer, en vista de la ausencia total de datos, valores de metoxilos en algunas maderas argentinas; como tambien los correspondientes valores en lignina.

Para ello hemos utilizado el método de Zeizel, que en términos generales, consiste en la formación de  $\text{ICH}_3$  por la acción del  $\text{IH}$  sobre el aserrín. Este  $\text{ICH}_3$  reacciona con una solución  $\text{NO}_3\text{Ag}$ , dando  $\text{IAg}$ , que determinamos por gravimetría.

La valoración de lignina la hemos hecho mediante un tratamiento previo del aserrín con alcohol-benceno, y luego hidrólisis de la celulosa con  $\text{SO}_4\text{H}_2$  66%.

Hemos encontrado como resultado de estos análisis que las coníferas poseen mayores valores de lignina que las latifoliadas, y que los valores correspondientes a las palmáceas se acercan a los de las primeras (tabla II).

Con respecto al contenido de metoxilos, hemos hallado que en general, las latifoliadas, poseen mayores valores que las coníferas oscilando para aquellas entre 6-7% mientras que para las coníferas los porcentajes correspondientes corren por debajo de 6%. Encontramos sin embargo algunas excepciones. Cacheta, Loro blanco y Roble del país se acercan por sus valores a las coníferas, mientras que Cipres calvo dió valores mayores que los esperados (6,36%).

Los análisis de metoxilos en lignina dieron tambien mayores valores para latifoliadas (19-21%), que para coníferas (14-16%), mientras que para las palmáceas encontramos valores del orden de estas últimas.

Fueron analizadas también dos cortezas y aunque <sup>por</sup> su escaso número no es posible sacar conclusiones, las dos nos han dado menores valores de metoxilos que sus correspondientes maderas.

BIBLIOGRAFIA

Libros:

Wise - Wood Chemistry - 1952

Hügglund - Chemistry of wood - 1951

- (1)-Juan Lladó - Lignina - Afinidad 1945
- (2)-Michell R.L.-Ind.Eng.Chem.-38 - 843 -1946
- (3)-Adler A. -Newer Views of lignin Formation-Tappi 294 Vol.40  
1957
- (4)-Hibbert H.-Paper Trade 113-35 (1941)
- (5)-Hibbert H.-Ann.Rev.Biochem 11, 183 (1942)
- (6)-Mahood S.E. and Cable - Ind. Eng. Chem 14-933 (1952)
- (7)-Cohen W.E. - Dadswell H. "Chemistry of wood"  
Part.1 -Melbourne, Commonweath of Australia Council  
of Scientific and Industrial Research 1931
- (8)-Cohen W.E. bis -Part 2
- (9)-Ritter-Barbour - Effect of pretreatment of wood on the lignin  
Determination: U.S. Department of Agriculture, Forest  
Service Nº R 1069 Julie 1935
- (10)-Mondelli A. Contribution de la industrialización de la lignina  
Bs.As. 1943 -Tesis
- (11)-Heuser- The chemistry of cellulose-New York 1944
- (12)-Dunning- Lathrop E. Ind.Eng.Chem 37 24/1945
- (13) Virasoro E. Propiedades de la lignina extraída con el ester  
acetil acético. Anales del Ins de Invest.Cientif.y  
técnica - Santa Fé 1940-1941
- (14) Virasoro -Extracción de la lignina del quebracho blanco  
con ester acetil acético y fenol item (1942-43)
- (15) Riqué - Tesis -
- (16) Phillips-Ind.Eng.Chem 6-321 (1934)
- (17) Perkin A. I.Chem Soc. 83 -1370 (1903)
- (18) Clark E.P. I.Ass Off.Agr.Chem 15-136 (1932)
- (19) Technical Assciaton of rhe Pulp and paper Industry  
"Tappi Standard" New York
- (20) Scotts - Standard Methods of Chemical analysis
- (21) Virasoro-Anales asoc. química argentina (1942)

- (22) Ritter and Fleck -Chemistry off wood, The result os analisis  
of some american woods. Jour Ind. and Eng.Chem Nov, 1922`
- (23) Dore - The distribution of Certain Chemical Constans of wood  
Your Ind. and. Eng.Chem Mayo 1920 pag.475.
- (24) Dore " The aproximate Analisis of Harwood Oct.1920 pag.986
- (25) HNgglund E. Biochem. 206 -245 (1929)
- (26) Wise y Rathiff -Tropical woods n° 91-4<sup>0</sup> (1947)

-----

*Adolfo Puente* *Delia Elizari*

# FOFBA

## INDICE

Introducción	
Objeto del trabajo	1
Composición química de las maderas	2
Extracción de lignina	7
Tratamientos previos de la madera	7
Técnica para maderas con alto contenido de extractivos	9
Técnica para maderas con escaso contenido de extractivos	9
Obtención de lignina	9
Método del $\text{SO}_4\text{H}_2$ 72%	11
Método del $\text{SO}_4\text{H}_2$ 66%	11
Valoración de grupos metoxilos	12
Procedimiento Tappi Standard	14
Procedimiento Zeizel	15
<u>Preparación de reactivos</u>	
Solución de $\text{NO}_3\text{Ag}$	16
Acido iodhídrico	17
<u>Parte experimental</u>	
Toma de la muestra	18
Nombre y origen de maderas analizadas	18
Métodos usados en este trabajo	19
Lignina	19
Metoxilos	20
Valoraciones realizadas	20
Comentarios	23
Resumen	29
Bibliografía	30