

## Tesis de Posgrado

# Estudio sobre la composición química de la madera de especies nativas de la zona tucumano oranense

Kotler de Cwi, Esther Raquel

1961

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:**

Kotler de Cwi, Esther Raquel. (1961). Estudio sobre la composición química de la madera de especies nativas de la zona tucumano oranense. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_1074\\_KotlerdeCwi.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1074_KotlerdeCwi.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Kotler de Cwi, Esther Raquel. "Estudio sobre la composición química de la madera de especies nativas de la zona tucumano oranense". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1961.

[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_1074\\_KotlerdeCwi.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1074_KotlerdeCwi.pdf)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

1.074 R.

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES  
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Estudio sobre la Composición Química de  
la Madera de Especies Nativas de la Zona Tucumano Oranense

Esther Kotler de Cwi

Resumen presentado para optar al  
Título de Doctor en Química

AÑO 1961

---

## RESUMEN

El presente trabajo tiene por objeto el estudio químico de un grupo de maderas provenientes de la Selva tucumano-oranense con la finalidad de conocer las posibles aplicaciones de las mismas en la industria y llegar con estos conocimientos a una explotación racional de una de las regiones forestales más valiosas del país.

En la madera se pueden distinguir los constituyentes principales y los secundarios. Los primeros son: glúcidos (celulosa, hemicelulosa y accesoriamente pectinas) y lignina de naturaleza aromática.

Los constituyentes secundarios que son generalmente restos de protoplasma o productos de excreción son de naturaleza muy variada: materias minerales, ceras, resinas, aceites esenciales, gomas, taninos, materias colorantes, etc.

El análisis realizado ha sido dividido en tres partes: toma de la muestra, dosaje de los constituyentes principales y dosaje de constituyentes secundarios.

Las muestras fueron coleccionadas por diversas comisiones de técnicos de la Administración Nacional de Bosques durante sus giras periódicas por las zonas boscosas de nuestro país.

### MUESTRAS ANALIZADAS

Nombre científico	Nombre vulgar
<i>Erythrina falcata</i> Benth	Seibo del jujuy
<i>Piptadenia excelsa</i> (Gris) Lillo	Horco cebil
<i>Myroxylon perniferum</i> L. fil.	Quina - quina
<i>Piptadenia</i> aff. <i>macrocarpa</i> Benth.	Cebil moro
<i>Ruprechtia laxiflora</i> Meisen.	Viraró

Bombax argentinum Fries	Soroche
Calycophyllum multiflorum Griseb.	Palo blanco
Cedrella lilloi C. DC	Cedro coya
Tabebuia avellaneda Lor ex. Griseb.	Lapacho rosado
Solanum verbascifolium L.	Tabaquillo
Podocarpus parlatoresii Pilg.	Pino del cerro.

### DETERMINACIONES EFECTUADAS

Humedad: Por desecación en estufa a 105°C hasta peso constante.

Cenizas: Por calcinación en mufla eléctrica.

Extractivos en solventes neutros: El solvente usado es una mezcla en partes iguales de alcohol de 95° y benzol. Esta operación se efectúa en un Soxhlet.

Todas las demás determinaciones se harán sobre la muestra así extraída.

Extraíble con agua: Por calentamiento a reflujo con agua destilada.

Extraíble con soda: Por ebullición suave, a reflujo con hidróxido de sodio al 1 %.

Celulosa: Ebullición a reflujo con reactivo nitro-alcohólico.

Lignina: Hidrólisis con  $\text{SO}_4\text{H}_2$ . Esta operación se efectúa en 2 etapas, primero con ácido concentrado 64-66 % y luego con ácido diluido a ebullición.

Pentosanos: a) Formación del furfural por acción del  $\text{ClH}$  y destilación del furfural.

b) Dosaje de furfural en el destilado.

Metoxilos: Método de Zeisel.

Conclusiones: Se han estudiado diez maderas de especies latifoliadas nativas y una muestra de "pino del cerro" (Podocarpus parlatorei) única conífera existente en la zona.

Comparando la composición de las maderas estudiadas, se pueden observar que la madera de coníferas es la que tiene el porcentaje de lignina más elevado, 36 %, y el más bajo contenido en pentosanos y extractivos en agua.

Las latifoliadas analizadas, se caracterizan por tener elevado porcentaje de extractivos que varían entre 1,5 % y 11 %. La cantidad de celulosa oscila entre 40 % y 50 %, término medio 45 %.

En general presentan todas escasa cantidad de cenizas. Excepción al "seibo jujeño" en el que se observa que todos sus datos se apartan de los obtenidos en las demás muestras de la zona estudiada.

En cuanto al porcentaje de metoxilos se mantuvo parejo en todas las muestras.

*Adolfo Fuentes*

*Esteban de Cury*

**UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES**  
**Facultad de Ciencias Exactas y Naturales**

**Estudio sobre la Composición Química de  
la Madera de Especies Nativas de la Zona Tucumano Oranense**

**Esther Kotler de Cwi**

**Tesis presentada para optar al  
Título de Doctor en Química**

**AÑO 1964**

**TESIS: 1074**

**-----**

FCEN-BA

PADRINO DE TESIS

Dr. Adolfo L. Montes

A mis Padres

y

A mi Esposo



# FOYVA

Deseo expresar mi sincero agradecimiento a todos los que con su ayuda y consejos hicieron posible la realización de este trabajo.

Al Dr. Adolfo L. Montes por el padrinazgo otorgado al mismo.

Al Ing. Agr. Julio A. Castiglioni, Director de Investigaciones Forestales, por haberme permitido trabajar en los laboratorios de su dirección.

A la Ing. Agr. Hilda M. Valente, a los Dres. Luis L. Parde y Tomás Riqués y con ellos a todo el personal del laboratorio que de uno u otro modo me prestaron su amplia colaboración.

## INTRODUCCION

El presente trabajo ha tenido por objeto el estudio químico de un grupo de maderas provenientes de la selva Tucumano-oranense con la finalidad de conocer las posibles aplicaciones de las mismas en la industria, y llegar con estos conocimientos a una explotación racional de una de las regiones forestales más valiosas del país.

El análisis químico encarado ha sido sumamente complejo. Dos son las razones que contribuyen a ello: 1º) El elevado número de componentes; 2º) La composición de los mismos.

Esta diversidad constituye una de las mayores dificultades que presenta el análisis de tejidos lignificados. En la madera se pueden distinguir los constituyentes principales y los secundarios. Los primeros son: glúcidos (celulosa, hemicelulosa y accesoriamente pectinas) y lignina de naturaleza aromática.

Los constituyentes secundarios que son generalmente restos de protoplasma o productos de excreción son de naturaleza muy variada: materias minerales, ceras, resinas, aceites esenciales, gomas, taninos, materias colorantes, etc.

La celulosa, hemicelulosas y pectinas son altos polímeros, lo cual constituye una gran dificultad para la separación. No son cuerpos independientes unos de otros, sino que tienen parentesco de estructura y composición química. Se ve así la dificultad de su análisis ya que será necesario recurrir a reactivos enérgicos para separar los diversos componentes; reactivos que tienen también su acción sobre la composición de los mismos, siendo entonces necesario recurrir a diferencias mínimas de propiedades para separarlos. El análisis realizado ha sido dividido en tres partes: toma de la muestra, dosaje de constituyentes principales y dosaje de constituyentes secundarios.

## APLICACIONES DEL ANALISIS QUIMICO DE MADERAS

Los análisis químicos de maderas son de importancia para el estudio de los cambios biológicos que acompañan al crecimiento o desintegración, para el estudio de maderas de posible aplicación tecnológica y para estudios puramente científicos que involucren comparación de especies de diferentes elementos de la madera y de partes de un mismo árbol, tales como corazón y albura, corteza.

Puede verse que el mayor mérito de un análisis químico completo reside en los valores comparativos de los datos obtenidos. En muchos casos se puede suministrar la información deseada con uno o varios análisis aislados. Así, la determinación de celulosa de la máxima cantidad de insoluble de lignificado que puede obtenerse en cualquier operación de obtención de pulpa. En el caso de destilación de madera, el metoxilo indica el máximo de metanol que se puede obtener; puesto que el metoxilo es aparentemente la fuente de metanol proveniente de la destilación destructiva se puede usar esa determinación para indicar si es apropiada para este uso específico.

Se ha señalado que los componentes extraños de una madera son de considerable interés comercial. Así, la determinación de soluble en agua y siccado puede indicar su aplicación para ciertos tanques de almacenaje.

También interesa el efecto de la edad en la composición química. A mayor edad, mayor contenido de cenizas, extractivos orgánicos solubles y lignina, menor cantidad de celulosa, pentosanos totales y pentosanos en celulosa.

Se han obtenido datos interesantes en el estudio de cambios en la madera ocurridos por infección de microorganismos.

Si bien es imposible por el análisis químico de un trozo de madera identificar la especie exacta a que pertenece, puede sin embargo

contribuir a ello. Se puede distinguir entre las dos grandes clases de maderas: duras y blandas.

La solubilidad de coníferas (maderas blandas) en agua fría y caliente y en éter es mayor que en maderas duras (latifoliadas); esto puede atribuirse probablemente a la mayor cantidad de materias colorantes de hidratos de carbonos.

Además las maderas duras contienen el doble de pentosanos que maderas blandas.

### CARACTERISTICAS DE LA ZONA ESTUDIADA

#### Selva Tucumana Oranense:

Es una formación forestal cuya existencia está directamente ligada al sistema montañoso del noroeste argentino, en el que laderas expuestas al este son beneficiadas por los vientos húmedos que especialmente en verano, soplan del océano Atlántico. Existe en el mismo, a la altura del paralelo 24 una zona de alta presión, origen del viento que sopla hacia el continente y condensa su humedad en las laderas orientales, donde crea un ambiente sumamente favorable para la existencia de masas forestales que son verdaderos fustales naturales de espesura excesiva.

La masa forestal se localiza en una angosta faja, expuesta al este, que va desde el extremo sur de las sierras de Aconquija en Tucumán y regiones limítrofes de Catamarca donde esta característica es bien demarcada y continúa en las montañas de Salta y Jujuy hasta penetrar en la vecina República de Bolivia.

Siendo una formación de montaña, el factor orográfico determina pisos de vegetación forestal e zonas altitudinales que varían a medida que se asciende hasta perder en la alta montaña, el aspecto típicamente subtropical y selvático que tiene en los pisos inferiores.

En lo que atañe al clima , los datos existentes se refieren al piso de baja montaña y así Parodi le señala una precipitación anual de 1.700 mm que seguramente es algo mayor en los pisos superiores donde el estado higrométrico del aire es muy elevado, observándose con frecuencia niebla.

En los pisos superiores aparte de otros factores, al clima es más bien templado y húmedo, y como consecuencia, el número de especies arbóreas diferentes disminuye y va aumentando paralelamente el número de individuos de especies iguales, esto trae aparejada la variación fisiológica de la formación que es definitivamente selvática en la baja montaña, pasa a bosque denso y de primera magnitud en el piso medio y a bosque con especies de 2° y 3° magnitud y hasta de agrupaciones de tipo parque, en el piso forestal superior anterior al prado alto montano.

En lo que atañe a la vegetación arborescente, se agrupa en pisos que se designa con el nombre de las especies características.

ORIGEN Y PREPARACION DE LAS MUESTRAS

Las muestras fueron coleccionadas por diversas comisiones de técnicos de la Administración Nacional de Bosques durante sus giras periódicas por las zonas boscosas de nuestro país.

Los herbarios correspondientes a estas muestras se encuentran debidamente clasificadas y conservados en la división botánica forestal de la citada Administración.

MUESTRAS ANALIZADAS

Nombre Científico

Nombre Vulgar

Erythrina falcata Benth.

Seibo del Jujuy

Piptadenia excelsa (Gris) Lille

Horco cebil

<i>Myroxylon perniferum</i> L. fil.	quina-quina
<i>Piptadenia</i> aff. <i>macrocarpa</i> Benth.	Cabil moro
<i>Ruprechtia laxiflora</i> Meissn.	Viraro
<i>Bombax argentinum</i> Fries	Seroche
<i>Calycophyllum multiflorum</i> Griseb.	Palo blanco
<i>Cedrella lilloi</i> C. DC	Cedro coya
<i>Tabebuia avellaneda</i> Lor ex. Griseb.	Lapacho rosado
<i>Solanum verbascifolium</i> L.	Tabaquillo
<i>Podocarpus parlatorei</i> Pilg.	Pino del cerro

### COMPOSICION QUIMICA DE LA MADERA

La madera es un material heterogeneo quimica y anatomicamente ha blande. Cada trozo de madera contiene tres principales componentes quimicos: celulosa, hemicelulosa y lignina. Los dos primeros constituyen la fracción llamada holocelulosa.

También contienen las maderas pequeñas cantidades de materias minerales y cantidades apreciables de gran variedad de sustancias extraíbles por agua o por solventes orgánicos neutros tales como alcohol, benceno y éter.

Estos son los componentes "extraños de la madera", comunmente llamados extractivos; ellos incluyen taninos, materias colorantes, aceites esenciales, fitosteroles, grasas y ácidos grasos, resinas ácidos, saponinas, carbohidratos, etc.

Estas sustancias caracterizan o individualizan muchas especies. A causa de estos extractivos ciertas maderas pueden hacerse resistentes o susceptibles a los insectos o al ataque de los hongos. Además son los responsables del color y olor de las maderas.

Se encuentran también en las maderas, ciertos grupos característicos como acetilos y metoxilos. Los grupos metoxilos están en su mayor parte asociados con la lignina, aunque una parte será encontrada en la holocelulosa. Los grupos acetilos son parte de la holocelulosa.

A continuación nos ocuparemos de los más importantes componentes de la madera.

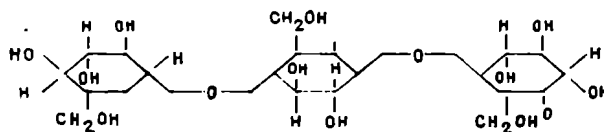
**Celulosa:** La celulosa  $(C_6H_{10}O_5)_n$  es por excelencia el polisacrido de sostén de los vegetales, de los cuales constituye las paredes de los vasos y las membranas de sus células.

A medida que los tejidos vegetales envejecen se depositan en las paredes de sus células sustancias de incrustación que forman con la celulosa mezclas, asociaciones e combinaciones mal definidas.

Los tallos, la corteza y la madera de los árboles, presenta la celulosa acompañada con lignina, hemicelulosa, tanino, materias colorantes, grasas, ceras, aceites esenciales y resinas.

Es el principal componente de las maderas y pastas de madera. Es una sustancia blanca, fibrosa, insoluble en agua y en solventes orgánicos y tiene alta resistencia a la tensión. Por estas propiedades es apropiada para fabricar papel.

La fórmula condensada es:  $C_6H_{10}O_5(C_6H_{10}O_5)_n C_6H_{10}O_5$  consiste en  $n$  unidades glucosas anhidras unidas a dos unidades terminales.



El largo de las cadenas es variable, así cadenas de 100 glucosas o menos se encuentran asociadas con cadenas de varios centenares o miles. Por ello el largo de las cadenas determinado por métodos físicos o químicos representa un promedio, es decir, comprende las cadenas largas, medianas y cortas que se encuentran en la muestra. El largo promedio de la cadena varía con el material y el método de obtención. Por extracción del material celulósico con solución de soda caústica al 17-18 % se obtienen cadenas cortas y medianas de celulosa y a

demás cadenas cortas de materiales no celulósicos (particularmente xilanos). El residuo alcali-resistente que comprende las cadenas más largas se denomina celulosa, mientras que la parte soluble celulosa. Siendo celulosa la porción precipitable, por ej.; con ácidos y celulosa la que queda en solución. Se ha sugerido que la solución 17,5 % disuelve cadenas de hasta 200 unidades y que la fracción comprende desde 10 hasta 150 y la por debajo de 10.

Lignina: La lignina es un producto de transformación de la celulosa que conserva las formas de ésta y endurece sus membranas.

Las fibras de celulosa lignificadas se unen entre sí por medio de los xilanos o goma de madera que actúan como un material cementicio y dan al conjunto la fuerza y rigidez del tallo.

Contribuyen a la formación del alcohol metílico, del ácido acético, de los alquitranes y del carbón vegetal durante la destilación de la madera.

Debido a que la estructura de la lignina es todavía desconocida es difícil dar una definición de la lignina. Hay sin embargo una serie de reacciones de color y de otro tipo que son típicas para lignina y no son dadas por otros componentes de las plantas.

El término lignina no puede ser considerado como la designación de un compuesto constitucionalmente definido; es más bien un término colectivo para un grupo o sistema de alto peso molecular, compuestos amorfos químicamente relacionados en el mismo sentido en que están otros productos naturales tales como: celulosa, hemicelulosa, almidón y proteínas.

A la luz de los conocimientos actuales de la química de lignina, se la puede definir como los materiales incrustantes de las plantas, formado principalmente de fenilpropano.

Lleva la mayor parte del metoxilo de la planta, no es hidrolizable por ácidos, es fácilmente oxidable, soluble en álcali caliente



y en bisulfito y se condensa fácilmente con fenoles y tiocompuestos.

**Hemicelulosas de la Madera:** Es un grupo de polisacáridos presente en todas las maderas.

Insoluble en agua, soluble en soluciones alcalinas en frío e hidrolizables por tratamiento con ácidos minerales calientes ( $\text{SO}_4\text{H}_2$ ),  $(\text{ClH})$  a azúcares simples y algo de ácido acético.

La solubilidad en álcali y la fácil hidrólisis sirve para distinguir las hemicelulosas de la celulosa.

Aparentemente hay dos clases de hemicelulosa presente en madera; una unida a la lignina y otra íntimamente asociada a la celulosa; la primera es a menudo llamada poliurónido, pues contiene grandes cantidades de ácido hexurónico. La segunda se denomina celulosano, por su relación con celulosa. Todas las pulpas de papel, excepto las alfa pulpas, retienen apreciables cantidades de celulosanos y a veces también se encuentra poliurónidos.

Debe señalarse que la línea de separación entre celulosanos y poliurónidos no es muy nítida, ni tampoco se puede establecer con seguridad donde terminan los más resistentes celulosanos y donde empieza la verdadera celulosa. Las distinciones son arbitrarias y dependen ampliamente del método utilizado para su aislamiento. Los polisacáridos no celulósicos son: xilanos, mananos, poliurónidos y más raramente galactanos y arabanos.

Es posible que algunos o todos estos componentes estén en parte combinados químicamente y no solamente asociados físicamente con la celulosa. Esto explicaría la dificultad que se encuentra en liberar la pulpa de madera de sus carbohidratos no celulósicos.

**Componentes Extraños:** Los otros componentes de la madera son generalmente agrupados y denominados componentes extraños o extractivos. Todas las especies de maderas contienen materiales que no son parte de

**La pared celular.**

Pueden ser extraídas la mayor parte con solventes neutros y una pequeña parte, tal como oxalato de calcio, queda insoluble.

Difieren ampliamente en tipo y cantidad de una especie a otra. Aunque estos componentes extraños normalmente constituyen una proporción muy pequeña del total de la madera son importantes por su efecto en el proceso de la fabricación de pulpa y por su rol como posibles subproductos.

**Resinas y Grasas:** Las grasas son éteres de ácidos grasos superiores y glicerina . Los ácidos oleico y linoleico son los principales encontrados en la grasa de la madera . Las grasas y resinas son solubles en éter son una medida del contenido en grasas y resinas de una madera.

**Constituyentes Volátiles:** Prácticamente todas las maderas blandas contienen materiales volátiles , pero la constitución de éstos varía ampliamente las diferentes especies.

**Teninas:** Comprenden una variedad de sustancias que aunque no necesariamente relacionadas químicamente , son capaces de convertir la piel animal en cuero.

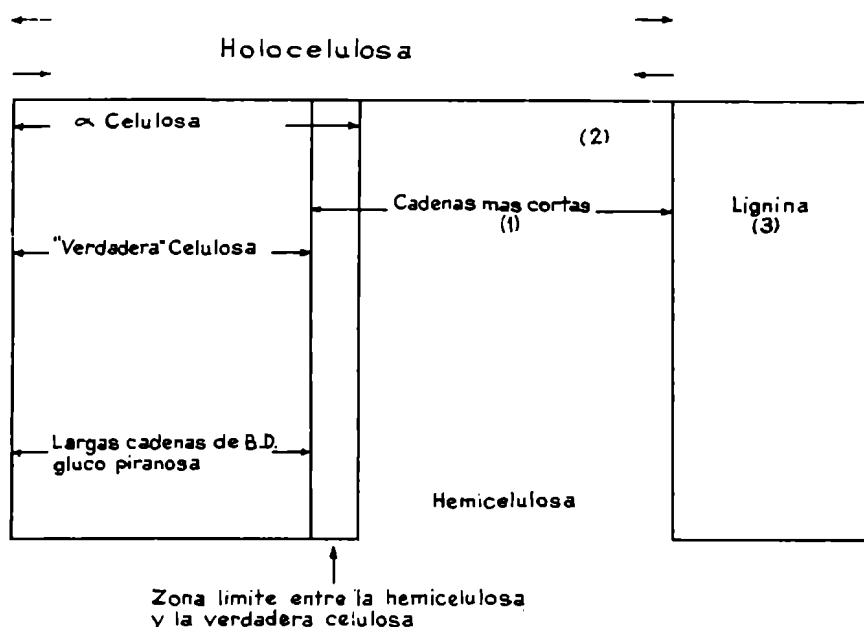
**Materias Colorantes:** Algunas de ellas son pigmentos cristalinos de composición conocida y otro desconocida. En general las maderas que se utilizan para hacer pulpa contienen sólo pequeñas cantidades de las materias colorantes. Son elementos indeseables en la obtención de pulpa de madera , por su dificultad de extracción en los procesos de cocción y blanqueo.

**Sustancias Minerales:** Todas las especies de madera contienen cantidades variables de materias minerales . Los principales componentes metálicos de la madera son: calcio, potasio y magnesio ; Aluminio y hierro están presentes en menores cantidades; además de trazas de muchos componentes metálicos, Los principales radicales ácidos son: salicatos, fosfatos, sulfatos y carbonatos.

Otros Componentes: Almidón y otros carbohidratos solubles en agua se encuentran a menudo en madera; el primero sobre todo en albura. La susceptibilidad de una madera al ataque por insectos y hongos está relacionado con la cantidad de almidón presente.

La mayoría de las maderas que crecen en climas templados contienen sólo pequeñas cantidades, generalmente menos del 0,3% de nitrógeno.

## DISTRIBUCION DE LOS COMPONENTES DE LA MADERA



- 1.- Conteniendo unidades de xilosa , manosa, ácido urónico, grupos metoxilos , acetilos y posiblemente unidades de glucosa, galactosa y arabinosa.
- 2.- Hemicelulosa, probablemente en parte químicamente combinada con lignina.
- 3.- Conteniendo el material no hidrocarbonado de la pared celular y la mayoría de los grupos metoxilos.

En este diagrama pueden verse las relaciones entre los distintos componentes de las paredes celulares. La superficie rayada puede considerarse como parte de la fracción  $\alpha$  celulosa (ya que según los estudios realizados en  $\alpha$  celulosa siempre hay residuos insolubles que contienen manosa y xilosa) o como fracción de hemicelulosa porque de acuerdo a la definición que se da de las mismas contienen fracciones diferentes de glucosa.

## ANÁLISIS DE LAS MADERAS

El análisis de las materias primas vegetales, presenta problemas difíciles debido a la complejidad constitucional de las mismas ya que están compuestas de sustancias que no están ninguna de ellas exactamente definidas.

Determinación de humedad: Siendo la madera un material particularmente higroscópico es casi imposible trabajar sobre muestra anhidra.

Todos los ensayos serán hechos sobre una muestra con el grado de humedad del momento, pero para que los resultados sean comparables los cálculos serán referidos a madera anhidra.

Los diversos métodos propuestos se clasifican en 3 grupos:

- a.- Per destilación en presencia de un líquido no miscible al agua; Entre los productos empleados, no miscibles con el agua y el punto de ebullición por encima de 100° C, se usen el xileno y el tolueno. Existen diversos aparatos pero ha demostrado ser el más conveniente el de Schwalbe.
- b.- Por extracción mediante un líquido soluble en el agua y su valoración en este líquido. Se trata la materia prima en frío mediante un disolvente apropiado que suele ser metanol y su posterior valoración volumétrica mediante el reactivo de Fischer.
- c.- Por secado directo; Puede hacerse en estufa a temperatura elevada o bien a un vacío de 30 a 60 mm de mercurio y a temperatura más baja. Scherger ha comparado ambos modos operandi cuyos resultados se indican a continuación.

<u>Método</u>	<u>Temperatura</u>	<u>Duración</u>	<u>Humedad</u>
Estufa	105-107° C.	7 hs.	6,86 %
Vacío: 60 mm.	55° C.	7 hs.	6,60 %
Vacío: 30 mm.	60° C.	21 hs.	6,76 %

Un secado en la estufa tomando 2 a 5 gramos de muestra durante 6 a 8 hs. es suficiente para los análisis corrientes. El empleo del vacío es indispensable para materiales que puedan deteriorarse por el calor.

**Determinación de Cenizas:** El contenido en material mineral se determina en forma de cenizas después de la combustión de la sustancia orgánica. Es muy importante controlar la temperatura del horno, pues demasiado baja da una calcinación incompleta y si es demasiado elevada se producen pérdidas importantes, por volatilización y aglomeración de las cenizas, que pueden ocluir carbono sin quemar.

**Determinación de Extractivos en Solventes Neutros:** Las maderas contienen un cierto número de constituyentes secundarios o accesorios gomas, resinas, aceites esenciales, sustancias grasas, tanino, sustancias colorantes, que conviene eliminar antes del análisis porque su presencia dificulta las determinaciones posteriores.

Se realiza al efecto una extracción con solventes neutros y todos los dosajes de los constituyentes principales de las maderas se harán sobre la muestra extraída. La presencia de resinas, grasas y aceites es característica según Sieber de las coníferas; las ceras y grasas de las pajas y fibras textiles. Diversas precauciones deben ser observadas para el buen éxito de este ensayo.

Debe prepararse cuidadosamente la muestra; los resultados dependen además de la parte vegetal analizada. Se deben tomar 20 a 50 gramos de muestra. El tiempo de secado y la titulación tienen su influencia, las partes finas y el polvillo son generalmente más ricas en re-

sinas.

Como disolvente se emplean el éter, alcohol, acetona, benceno, cloroformo. El éter solo y el benceno solo tienen un poder disolvente insuficiente.

Se pueden utilizar sucesivamente alcohol, benceno, éter y acetona o un solo disolvente por ejemplo acetona (Hägglund) o la mezcla alcohol 95° - benceno (F.B.L.).

En regla general para los bosques muy pobres en extractivos, la extracción por la mezcla alcohol-benceno en la proporción de 1-1 en volumen da resultados sensiblemente idénticos a los que serían obtenidos gracias al empleo de muchos disolventes sucesivamente.

Determinación del Extraíble con Agua: El contenido en sustancias extraíble en agua varía según la edad, duración de secado al aire. La finura de trituración es sumamente importante ya que tratándose de cuerpos de peso molecular elevado, presentan dificultad de difundir a través de las paredes celulares.

Esta operación puede hacerse en frío o en caliente:

**a.- Extracción en frío:**

Se disuelven el almidón, gomas, taninos, materias colorantes, pequeñas cantidades de proteínas, sales minerales y algunas fracciones de lignina. Este es el método adoptado por el Forest Product Laboratory.

**b.- Extracción en caliente:**

La extracción en caliente actúa sobre los glúcidos, quedan en libertad radicales acétilos y en ácido producen un principio de hidrólisis de las hemicelulosas más débiles.

Determinación del Extraíble con Seda: La acción del hidroxilo sódico sabemos que no es específica; las sustancias que se eliminan llevan el nombre de gomas de madera, compuestos por una parte de hemicelulosa, pentosanos, hexosanos, cantidades más o menos importantes de productos

de degradación de la celulosa y de la lignina, se disuelve también una parte de las resinas, cuando no se ha tratado anteriormente por un disolvente. La acción de la soda es más pronunciada en las maderas latifoliadas que en las coníferas.

**Determinación de Celulosa:** Los métodos que determinan celulosa pura pueden agruparse en:

**a.- Métodos de halogenación:**

Se fundan en la propiedad que tiene la lignina de fijar los halógenos dando un compuesto mal definido llamado "cloruro de lignina o clorolignina" soluble en las soluciones alcalinas débiles.

Los métodos de cloración derivan todos del procedimiento original debido a Cross y Bevan, siguiendo en la actualidad la técnica operativa de Sieber y Walter.

**b.- Métodos por oxidación:**

Utilizan para solubilizar la lignina diversos oxidantes, como el ácido nítrico, el hipoclorito, el permanganato y el clorato. Los más usados son el debido a Jayne y Schorning que emplea ácido nitroso diluido y nítrico sódico y el de Normann y Jenkins con hipoclorito.

**c.- Métodos por oxidación e hidrólisis:**

La combinación de agentes oxidantes con hidrolizantes para facilitar la eliminación, por lo menos parcial, de las hemicelulosas ha sido propuesto por diversos autores. El procedimiento más ventajoso es el de Kurscher y Hoper que emplea una solución alcohólica de ácido nítrico concentrado. El tratamiento por esta mezcla tiene por efecto disolver las sustancias grasas, hidrolizar las hemicelulosas y de transformar la lignina en productos nitroferrólicos solubles en alcohol e insolubles en el agua; el alcohol preserva la celulosa contra el ataque nítrico. La celulosa obtenida no contiene casi impurezas, sino pequeñas cantidades de pentosanos, es sin em-



bargo algo degradada como lo pone en evidencia un dosaje de alfa celulosa.

Comparando los procedimientos indicados se deduce que el de Cross y Bevan da una celulosa con mayor contenido en alfa que el de Norman y Jenkis y aún más que el de Kurschner y Hoffer.

Los tres eliminan por igual los pentosanos y en cuanto a la lignina el método de Kurschner y Hoffer es el que mejor elimina la lignina siendo además el más rápido. En cuanto a la exactitud en los ensayos, el de Norman da errores que varían en un 0,1 %, el de Cross en un 0,2 % y el de Kurschner y Hoffer en un 0,3 %.

**Determinación de Lignina:** La madera, al estado seco, contiene aproximadamente del 50 % al 60 % de celulosa, 15-30 % de lignina, además de pequeñas cantidades de sustancias gomosas, resinas, aceites esenciales, taninos, colorantes, etc.

Los procedimientos de la determinación de la lignina pueden dividirse en 3 grupos.

**1.- Métodos directos:**

En los cuales la lignina queda como residuo y los holósidos disueltos por los ácidos fuertes.

**2.- Métodos en que la lignina se elimina por disolución:**

**3.- Métodos indirectos:**

En ellos se determinan ciertos grupos químicos como por ej: metoxilos o se utilizan ciertas reacciones particulares; ej (índice de cloro) fijación de halógenos en los enlaces no saturados de lignina.

**Determinación de Pentosanos:** El único procedimiento utilizado prácticamente está basado en medir la cantidad de furfural producido al atacar los pentosanos por el  $\text{Cl}_2\text{H}$ .

Los pentosanos se hidrolizan dando pentosas, estas se transfor-

man en furfural. El furfural, recogido por destilación, se valora por procedimientos gravimétricos, volumétrico o colorimétrico.

La determinación, aunque parece sencilla a primera vista, no deja de presentar inconvenientes. La reacción no es absolutamente específica de los pentosanos, pues existe en los vegetales otras sustancias que dan igualmente furfural por acción del  $\text{Cl H}$ , como ser galactanos, éo. galacturónicos y gluotrómeos, etc.

Además las diversas pentosas dan cantidades variables de furfural necesitándose por tanto un factor medio empírico para los pentosanos, el cual no es exacto por no conocerse bien la relación existente en el vegetal, entre la xilosa y la arabinosa.

Todos estos inconvenientes conducen a que la determinación del furfural no es en realidad un método de valoración del contenido en pentosanos en el vegetal, dando simplemente un dato analítico convencional.

**Valoración del furfural:** Los diversos métodos propuestos se agrupan en tres clases gravimétrico, volumétrico y colorimétrico.

**Método gravimétrico:** Se emplea para precipitar el furfural en solución diversos productos, siendo la floroglucina y el ácido barbitúrico, los que han encontrado aplicación práctica.

La floroglucina se combina con el furfural dando un precipitado verde parduzco, muy higroscópico y con tendencia a oxidarse al aire cuando se calienta a  $100^{\circ}\text{C}$ . siendo además ligeramente soluble.

Las principales causas de error que presentan son:

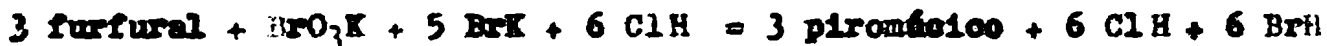
- a.- El carácter empírico y la poca certeza en la composición del precipitado, que exige que la relación furfural-floroglucina no varíe entre límites bastante próximos.
- b.- La solubilidad del precipitado, su oxidación y las precauciones necesarias para evitarlo.

e.- El hecho de que la floroglucina precipite , simultáneamente todos los aldehídos, principalmente el metil y el oximetil furfural.

El ácido barbitúrico se emplea en solución al 2% en ClH del 12% en cantidad 6 veces mayor a la teórica, sin lo cual se obtienen resultados bajos. Corrige muchos de los inconvenientes de la floroglucina, pero tiene la desventaja de ser bastante soluble, lo que implica aplicar un factor de corrección.

**Método volumétrico:** Se basan todos en la función aldehídica del furfural siendo, por consiguiente necesario la ausencia de otros productos del mismo carácter. Los reactivos propuestos son: la hidroxilamina, la fenilhidrazina, el líquido de Fehling y finalmente el bromuro-bromato, que es el más empleado actualmente y el que hemos utilizado en nuestro trabajo.

Este último método estudiado por Kellgreen y Tyden, consiste en hacer reaccionar el bromo producido acidulando una mezcla de bromuro y bromato de potasio, con el furfural que se oxida, transformándose en ácido piromáxico.



El exceso de bromo se valora por el IK y el yodo puesto en libertad por el tiosulfato sódico.

Es necesario operar a una temperatura de 0° C a 5° C y que el tiempo de reacción sea exactamente 5' ya que de lo contrario se sobrepasa el estado de ácido piromáxico.

**Método colorimétrico:** Tiene por fundamento la coloración roja que produce el furfural con el acetato de anilina, siguiendo la ley de Beer, es decir, la intensidad de la coloración es proporcional a la concentración en furfural.

La determinación del furfural puede hacerse por comparación de la intensidad de la coloración con otros tipos, también empleando un colorímetro y mejor aún con el colorímetro tipo Pulfrich o célula fotoeléctrica, el cual da resultados comparables al método del bromuro-bromato.

**Valoración de Grupos Metoxilos:** La valoración de estos grupos se lleva a cabo mediante el calentamiento a relativamente altas temperaturas de aserrín de madera seco con HI, hecho general para grupos metoxilos aromáticos, que transforman estos grupos en  $\text{ICH}_3$  el que es arrastrado mediante una corriente de  $\text{CO}_2$  para ser absorbido finalmente en una solución alcohólica de  $\text{NO}_3\text{Ag}$ . El  $\text{ICH}_3$  reacciona con éste dando un precipitado amarillo de  $\text{IAg}$ , 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 acilos no hay mayores dificultades pues según Phillips, la presencia de grupos etoxilos ha sido encontrada muy raramente en maderas.

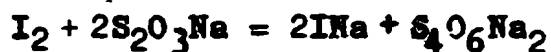
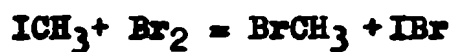
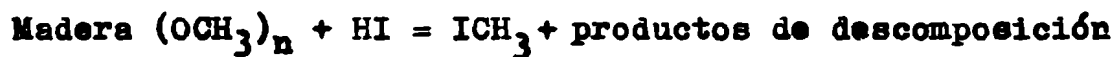
Por otro lado la diferencia entre los puntos de ebullición del  $\text{ICH}_3$   $42^\circ\text{C}$  del  $\text{IC}_2\text{H}_5$   $72^\circ\text{C}$  hace una operación sencilla impedir el pasaje del  $\text{IC}_2\text{H}_5$  en caso de existir, mediante un buen control de la temperatura en la columna de pasaje de  $\text{ICH}_3$  que no debe exceder de  $45-60^\circ\text{C}$ .

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

Existen otros métodos de tipo volumétrico. Uno de ellos consiste en la conversión de grupos alquilos a ioduro de alquilo mediante el tratamiento con ácido iodhídrico como el anterior, pero valorando el nitrato de plata remanente en el frasco de absorción con una 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 es el procedimiento de Tappi Standard.

El bromo 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 son las siguientes:



## PARTE EXPERIMENTAL

### Preparación de las Muestras

El método de obtención de la muestra es el siguiente:

Se voltea el árbol y a una distancia de 1.30m del suelo se corta una torta cilíndrica de 15 cm de altura, la que se seca al aire un tiempo variable con la especie de que se trate. Esta torta es descortezada y reducida a astillas de 10-15 cm de largo por medio de un hacha. Estas astillas se mezclan y someten a una operación de "cuarteo".

De ahí se obtiene un conjunto que se someten a un proceso de molienda en un molino a martillos provisto de tamis de poro grande (3mm de diámetro).

El producto así obtenido es heterogéneo formado por polvo fino y astillas de 7-8 mm de longitud. De lo homoginiza por la acción de un molino e bolas totalmente metálico, hasta obtener un polvo fino, el que luego se pasa por una serie de tamices.

Se emplea en el análisis lo que queda sobre tamiz de malla 60.

### Determinación de Humedad:

Esta se efectúa por desecación en la estufa a 105° C hasta peso constante. Se calienta primeramente durante 24 hs a 37° C para evitar la cementación y que quede la parte externa seca y la interior húmeda. La pérdida de peso referida al peso inicial de la muestra dará la cantidad de humedad del aserrín. El ensayo se realiza sobre 2 -3g de aserrín colocados en peso filtro con tapa esmerilada.

### Determinación de Cenizas:

La muestra que ha servido para la determinación de humedad se por calcinación en la mufla eléctrica, la riqueza de la madera en cenizas.

Se transvasa a una cápsula de porcelana de fondo redondo y tareda el contenido del pesa filtro colocando todo en la mufla fría y calentando hasta 450° C aproximadamente.

Conviene no pasar los 500° C para no descomponer los carbonatos o fundir una parte de los constituyentes alcalinos que podrían atacar la cápsula.

Después de enfriada se pesa y se obtiene así la cantidad de cenizas que será referida a madera seca.

Muestra Analizada	Peso muestra anhidra gr.	Residuo calcinado gr.	Porcentaje cenizas muestra anhidra %
Pino del cerro	1.7060	0.0145	0.86
Ceibo jujeño	2.222	0.1205	5.1
Tabaquillo	1.0415	0.0115	1.1
Lapacho negro	2.3145	0.002	0.08
Horco cebil	2.4335	0.0125	0.5
Quina - quina	2.2345	0.0140	0.6
Cedro coya	1.4600	0.0130	0.9
Cebil moro	2.6835	0.0310	1.1
Palo blanco	2.2915	0.0100	0.43
Soroche	1.7120	0.0265	1.54
Virarú	1.6780	0.0265	1.57



### Determinación de Extractivos en Solventes Neutros

El solvente neutro utilizado es una mezcla de partes iguales de alcohol de 95° y benzol. La extracción se hace en un Soxhlet y se opera sobre unos 15-20 grs exactamente pesados de aserrín de madera.

El calentamiento debe graduarse de manera que haya 4-6 descargas del sifón por hora, durante 8 hs. El aserrín es colocado directamente en el cuerpo del extractor y no dentro del cartucho del cartón, se pone simplemente un algodón en la parte inferior y se obstruye la entrada del sifón, otro tapón de algodón, igualmente extraído con alcohol benzol, se coloca cubriendo el aserrín.

El líquido conteniendo los extractivos que contiene un volumen de 200 cc, es previamente filtrado porque puede contener partículas muy pequeñas de aserrín, después se destila el solvente y cuando el volumen se reduce a 10-20 cc, se transvasa dentro de una pequeña cápsula tarada. Se evapora después a seco en la estufa a 37° C y se completará el secado en la estufa durante 2 hs a 105° C.

El peso del residuo referidos a madera anhidra representa la riqueza de madera en extractivos en solventes neutros.

Antes de retirar del Soxhlet el aserrín, se hace una extracción con éter en las mismas condiciones anteriores, limitando el tratamiento a 4 o 6 descargas del sifón. La experiencia ha mostrado que dicho tratamiento no cambia la cantidad de extractivos y permite solamente eliminar el alcohol y sobre todo el benzol que quedan fuertemente absorbidos y no sale por secado al aire o en la estufa misma, y que dificultan los ensayos posteriores.

El aserrín es entonces retirado del Soxhlet y abandonado al aire durante uno o dos días de manera que adquiere una cantidad de humedad que no varíe posteriormente. Se podrá entonces hacer las diferentes pesadas para los distintos dosajes, y al mismo tiempo una determinación de humedad.

**Las pesadas para las posteriores determinaciones deben realizarse en el mismo día para evitar variaciones en el tenor de la humedad.**

Muestra Analizada	Peso muestra usada gr.	Humedad de la muestra %	Peso Residuo obtenido gr.	Porcentaje extraíble muestra anhidra %
Pino del cerro	22.2420	9.16	0.2680	1.3
Ceibo jujeño	22.0735	11.5	0.2770	1.4
Tabaquillo	19.5740	7.8	0.4915	2.7
Lapacho negro	21.0805	10.3	1.7620	9.3
Horco cebil	22.1635	8.48	1.9075	9.4
Quina - quina	20.8855	9.05	1.6320	7.2
Cedro coya	20.3960	10.4	0.8760	4.8
Cebil moro	24.0365	9.8	2.4065	11.1
Palo blanco	21.5025	9.1	1.4630	7.4
Soroche	34.6580	8.3	0.3380	2.0
Virarú	12.6135	11.5	0.2060	1.97

### Determinación del Extraíble con Agua

**Técnica:** Se hacen hervir durante 5-6 hr, 1,5-2 gr exactamente pesados de aserrín extraído con 100 cc de agua destilada, en un erlenmeyer munito de un refrigerante a reflujo, se filtra enseguida sobre un crisol de vidrio filtrante N° 3 previamente tarado, lavando el fondo con agua caliente y secado a 37-40° C y después a 105° C hasta constancia de peso.

La pérdida de peso referida a madera seca representa el extracto acuoso; compuesto en general de sustancias minerales, algún producto orgánico tales como ciertos taninos, sustancias colorantes, etc; hidratos de carbono y puede haber también una hidrólisis parcial de ciertos polisacáridos; ello es en general muy débil, pero puede en algunos casos ser sensible, razón por la cual se prefiere no hacer los dosajes de los constituyentes principales (celulosa, lignina y pentosanos) sobre la madera extraída con agua.

Muestra	Analizada	Peso Muestra seca usada gr	Residuo Obtenido gr	Porcentaje extraíble Con agua n. anhidra %
Pino del cerro		1.029	1.011	1.7
Ceibo jujeño		1.197	1.1090	7.03
Tabaquillo		1.046	1.022	2.3
Lapacho negro		1.039	1.014	2.4
Horeo cebil		1.790	1.7365	3.0
Quina-quina		1.0004	0.9535	4.7
Cedro coya		0.7346	0.6772	7.8
Cebil more		0.7232	0.7085	2.03
Palo blanco		1.3834	1.3060	5.5
Soroche		0.8227	0.7790	5.3
Virarú		1.0442	0.0367	3.44

### Determinación del Extraíble con Soda

**Método de Schorger:** La fracción de madera soluble en la soda, se determina tratando a ebullición suave, 1,5-2 gr exactamente pesados, de madera extraída por 100 cc de lejía de soda al 1 % en un erlenmeyer munito de un refrigerante a reflujo. El tratamiento se efectúa aproximadamente durante 4 hs, se deja enfriar, se filtra sobre un crisol de placa filtrante N°3 y se lava con agua, operando previamente por decantación, si el lavado es muy difícil para llegar a la neutralidad se puede, después de un lavado con agua pura, lavar con ácido acético muy diluido y terminar con agua, se seca a 105° C hasta peso constante. La pérdida de peso deducida la cantidad de materias solubles en agua, da el extracto a la soda al 1 %.

<b>Muestra Analizada</b>	<b>Peso Muestra seca usada gr</b>	<b>Residuo Obtenido gr</b>	<b>Porcentaje extraíble Con soda n. anhidra(*) %</b>
Pino del cerro	1.3101	1.1175	13
Ceibo jujeño	1.4489	1.0345	21.57
Tabaquillo	1.196	0.9625	17.2
Lapacho negro	1.1402	0.9385	15.3
Horco cebil	1.3163	1.0465	17.5
Quina-quina	1.0420	0.8270	15.6
Cedro coya	0.91832	0.73453	12.2
Cebil moro	0.9901	0.8230	14.8
Palo blanco	1.4318	1.1190	16.3
Sorocho	1.1134	0.8425	19.0
Virardí	1.3562	0.2962	18.01

(\*) Restado la cantidad soluble en agua.

### Determinación de Celulosa

**Técnica:** Se hace hervir en un erlenmeyer de alrededor de 300 cc munido de un refrigerante a reflujo , alrededor de 1,5-2 gr exactamente pesados de aserrín de madera, extraído con solvente neutro con 50 cc de reactivo nitro-alcohólico preparado en el momento del uso, agitando lentamente y con cierta precaución una mezcla de 4 volúmenes de alcohol e tílico de 95° y un volumen de ácido nítrico fumante.

Se mantiene la ebullición a baño maría durante exactamente 1 hora, se deja enfriar , se decanta el líquido sobre un crisol de vidrio filtrante N° 3 tarado , evitando en lo posible que pasen las fibras sobre el crisol; la pequeña porción que puede haber pasado se vuelve al crisol utilizando una parte de los nuevos 50 cc de la solución nitro - al cohólica, se repite la ebullición exactamente 1 hora.

Se repetirá el tratamiento una tercera vez. en general se obtiene entonces una celulosa blanca, en algunos casos raros donde la proporción de lignina es elevada y la delignificación difícil, se podrá ha cer un cuarto y también un quinto ataque.

En la última filtración, se arrastrará toda la sustancia sobre el filtro; se lavará con alcohol más y más diluido, después con agua hasta desaparición completa de la acidez y nuevamente con alcohol para ter minar. Se seca a 105° C en estufa a peso constante.



Muestra Analizada	Peso muestra usada gr.	Humedad aserrín extraído %	Residuo obtenido gr.	Porcentaje celulosa muestra anhidra %
Pino del cerro	1.750	13.75	0.7385	48.0
Ceibo jújeño	1.484	9.3	0.5075	37.1
Tabaquillo	1.7180	9.3	0.7845	48.6
Lapacho negro	1.1910	10.56	0.5140	48.2
Horco cebil	1.3715	11.45	0.5775	43.0
Quina - quina	0.9390	8.43	0.3900	42.2
Cedro coya	1.0410	11.65	0.4125	42.6
Cebil moro	1.2345	14.0	0.4935	41.39
Palo blanco	1.4860	3.3	0.6765	43.5
Soroche	1.1230	7.9	0.5040	48.7
Virarú	1.2355	12.1	0.5430	49.2

### Determinación de Lignina

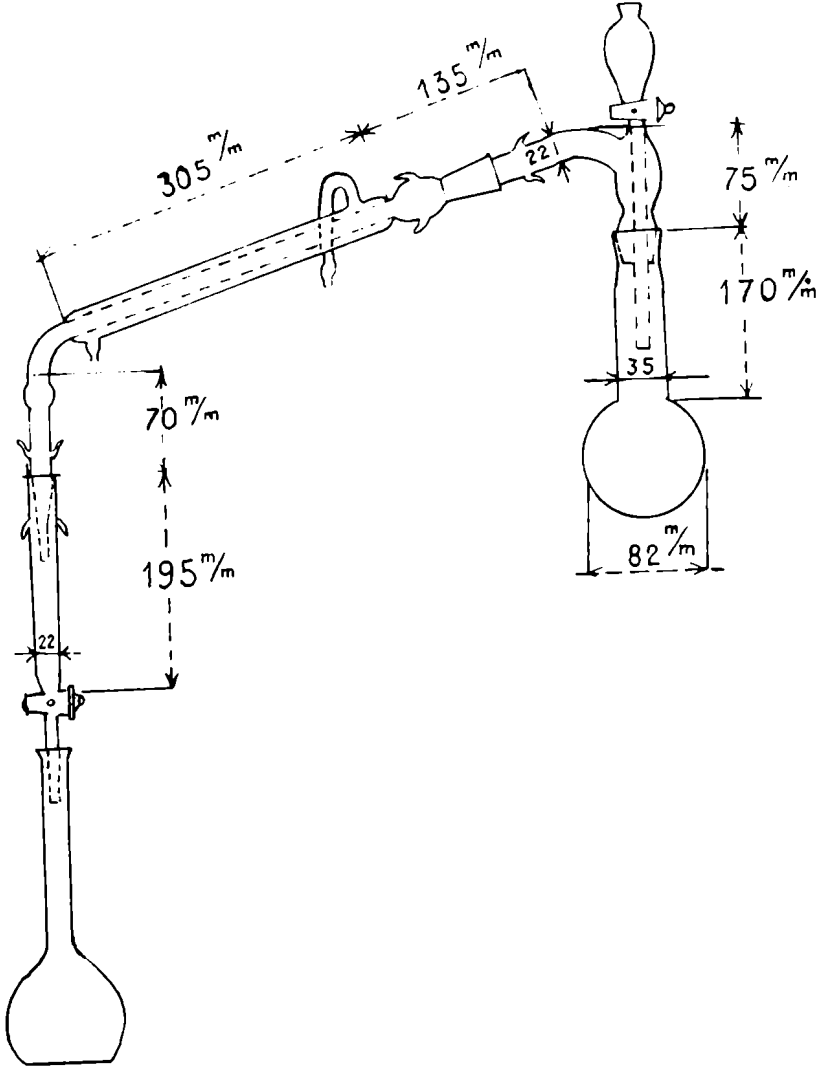
**Técnica:** La definición negativa de la fracción no hidrolizable de los constituyentes principales de la madera, sirve de base a este dosaje, que se realiza por medio de una hidrólisis con ácido sulfúrico. Ella se hace en dos tiempos; primero con ácido concentrado, después con ácido diluido. El ácido concentrado es al 64-66%; más concentrado conduce a una lignina más difícil de lavar y filtrar; a concentración más débil, el ataque resultará más largo.

El dosaje se realiza con aproximadamente 1,5 gr de aserrín de madera extraído, exactamente pesado. Se colocan en un erlenmeyer de 500 cc y se agregan lentamente 30 cc de ácido sulfúrico de 64-66% densidad 1,585. Es necesario evitar la formación de grumos, pues sino el ácido no atacaría el aserrín, en algunos casos se hace necesario agregar hasta 40-50 cc de ácido. Se deja reposar en frío hasta 20-24 hs. Después de ese tiempo la hidrólisis está sensiblemente terminada, para acabarla completamente, es necesario, y sobre todo para que la lignina sea fácilmente filtrable, diluir a 350-400 cc y llevarla a ebullición con refrigerante a reflujo durante 2 hs. Se deja enfriar y reposar. La filtración ordinaria resulta aún difícil y el lavado muy largo.

Para operar más rápidamente se utiliza la centrifugación, de esta manera no se hace pasar el precipitado sobre el filtro, hasta que no esté bien lavado. Se seca hasta peso constante y se pesa.

Muestra Analizada	Peso muestra usada gr.	Humedad aserrín extraído %	Residuo obtenido gr.	Porcentaje lignina muestra anhidra %
Pino del cerro	1.446	13.75	0.4650	36.7
Ceibo jujeño	1.6565	9.3	0.5125	33.5
Tabaquillo	1.163	9.3	0.2775	25.5
Lapacho negro	1.0740	10.56	0.2410	22.7
Horco bebil	1.4715	11.45	0.3380	23.4
Quina - quina	1.1845	8.43	0.3205	27.3
Cedro coya	1.1280	11.65	3.3240	30.9
Cebil moro	1.1370	14.0	0.2430	22.0
Palo blanco	1.8375	3.32	0.5670	29.5
Soroche	1.1536	7.92	0.2825	26.0
Virarú	1.2140	12.1	0.2645	24.3

# Aparato para la determinación de pentosanos



## Determinación de Pentosanos

**Técnica:** El dosaje se hace en dos tiempos:

a) Formación de furfural por acción del ClH a determinada concentración y destilación del furfural.

b) Dosaje del furfural en el destilado.

a) Se pone la muestra de madera 0,6 a 0,8 gr en un balón de destilación de 300 cc de capacidad, de cuello largo, y se prolonga por un refrigerante descendente que desemboca en un tubo graduado, de una capacidad superior a 30 cc. Al mismo tiempo se tendrá preparada una probeta graduada donde se recogerá el líquido.

Todas las uniones son de vidrio esmerilado y una ampolla con llave, colocada en la parte superior del balón de destilación, permite agregar cantidades medidas (30 cc) de ácido en el curso de la destilación. El ácido clorhídrico utilizado es de densidad = 1,065. Para comenzar, se agregan 100 cc en el balón con la madera y se destila a la velocidad de 30 cc de destilado en 10 minutos. Cuando han pasado 30cc se añade, ácido fresco, de este modo la concentración del ácido permanece constante.

Se prosigue la destilación hasta que pase el furfural. Prácticamente la experiencia ha mostrado que en las condiciones indicadas, todo el furfural pasa en los primeros 250-300 cc de destilado. Para tener la certeza absoluta se hará un ensayo químico.

Al destilado se le agregan 50 cc de agua y 250 gr de hielo picado. Cuando la temperatura baja a 0°C o menos se añaden 20 cc de solución 0,2N de bromuro-bromato (5,57 gr bromato de potasio, 50 gr de bromuro de potasio y 1 cc de solución normal de HONa por litro) se agregan con pipeta. Se cierra la botella rápidamente, se agita y deja reposar 5 minutos. Se agregan entonces 10 cc de IK al 10 % se tapa y remueve bien para completar la absorción del bromo, el iodo liberado

es titulado con solución 0,1 N de tiosulfato de sodio y como indicador almidón.

Se lleva un ensayo en blanco en la misma forma usando 250 cc de ClH al 12 % que se diluyen a 300 cc que reemplazan a los 300 cc de destilado más 50 cc de agua.

$$\text{Porcentaje Pentosanos: } \frac{7.5 N (V_2 - V_1)}{W} - 1,01$$

Siendo:

N = Normalidad de la solución de tiosulfato.

$V_2 - V_1$  = Diferencia entre el volumen de tiosulfato gastado entre el testigo y la muestra.

W = Peso de la muestra en gramos.

1,01 = Factor de corrección por el hidroximetil furfural proveniente de la celulosa.

El factor 7,5 es el producto de :  $\frac{100 \times 0,048}{0,727 \times 0,88}$

Siendo:

0,048 : peso miliequivalente del furfural.

0,727 : un factor teórico que convierte el furfural en pentosano.

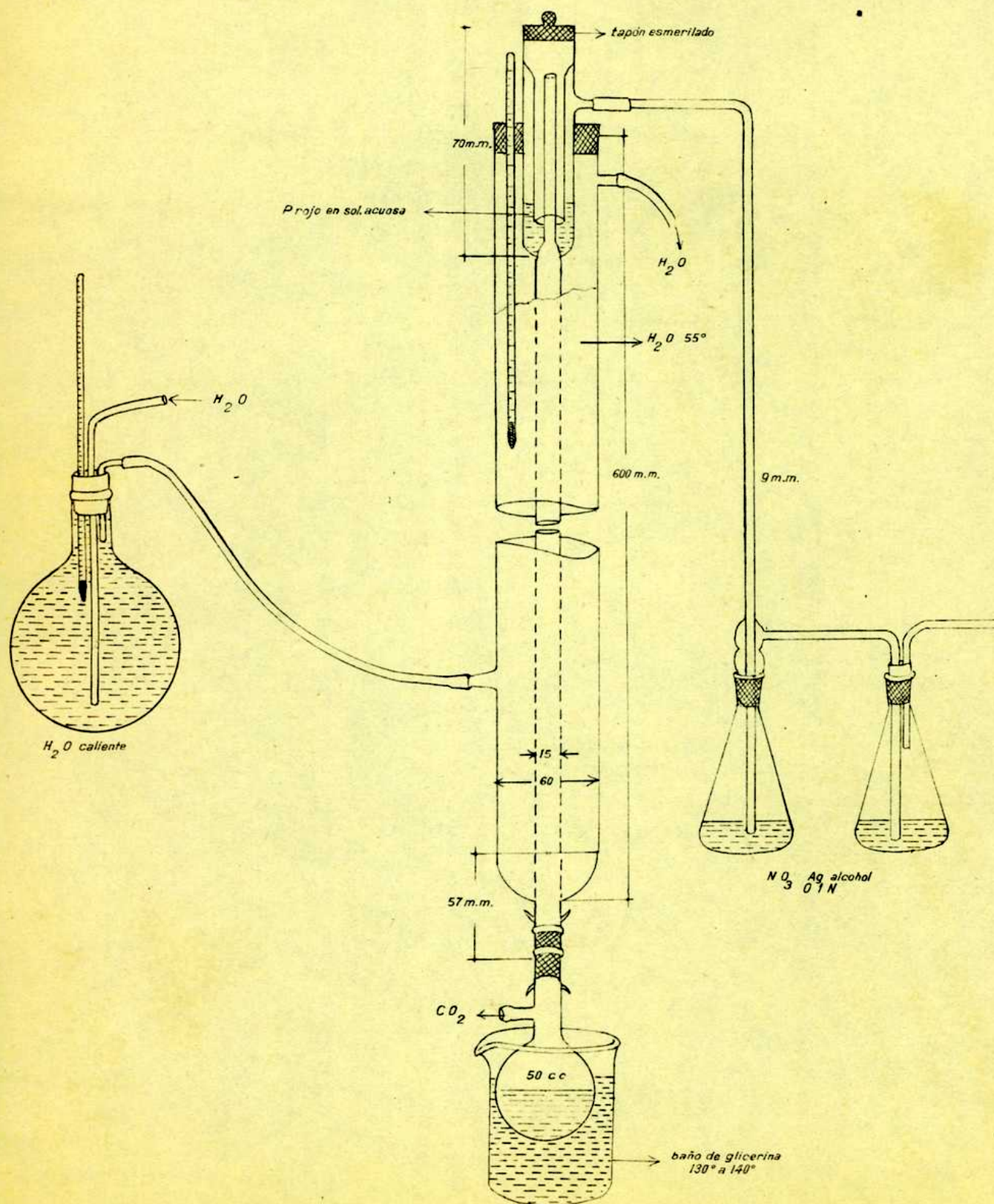
0,88 : es la cantidad de furfural proveniente de la xilosa.

Se usa el factor para xilosa porque son los xilanos la casi totalidad de los pentosanos en la pulpa de madera.

Furfural = Pentosanos  $\times$  0,727.

Muestra Analizada	Peso muestra usada gr.	Humedad de la muestra %	V <sub>2</sub>	V <sub>1</sub>	Porcentaje pentosanos muestra anhidra %
Pino del cerro	0.618	13.75	39.5	33.4	8.6
Ceibo jujeño	0.8595	9.30	40.1	23.0	16.6
Tabaquillo	0.6725	9.30	40.1	26.3	17.4
Lapacho negro	0.7790	10.56	40.9	21.0	23.5
Horco cebil	0.6090	11.45	40.4	26.6	21.1
Quina - quina	0.5260	8.73	40.3	26.1	23.8
Cedro coya	0.6635	11.65	42.0	29.4	16.9
Cebil moro	0.6595	14.0	42.0	22.9	28.3
Palo blanco	0.8645	3.3	42.2	19.2	22.2
Soroche	0.8435	18.8	42.0	24.1	24.8
Virardú	0.7700	12.1	42.0	22.3	22.1

# APARATO PARA LA DETERMINACION DE METOXILO





## Determinación de Metoxilos

**Técnica: Método de Zeisel. Aparato según el esquema**

El frasco de reacción (1) está conectado a una columna (2) que es enteramente efectiva en el reflujo de IH. La columna está provista de una trampa de agua (3) con P rojo en suspensión, que sirve para retener alguna entrada de iodo o IH.

A continuación viene el frasco de absorción (5).

Un Kipp (6) provee el  $\text{CO}_2$  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 adicionada.

Se pesan aproximadamente 0,5 gr de aserrín seco se coloca en el balón de reacción al que se agrega 15 cc de IH (57% pe 1,7) se une al condensador previo humedecimiento del esmeril con IH para sellar bien la junta.

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

La temperatura del agua en el refrigerante se mantiene  $45-55^\circ$  por medio de un precalentador a la que llega el agua en forma continua conectada con una canilla.

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

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

El calentamiento del frasco de reacción se continúa 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 éste se pasa el contenido del matríz de absorción a un vaso de ppdo, se lleva a 200 cc con agua y se agrega 10 cc de  $\text{NO}_3\text{Ag}$  conc. Se hierve suavemente durante 15 minutos. Se enfría y filtra a través de un crisol filtrante de poro fino previamente tarado.

Se lava el ppdo, se seca a  $105^\circ$  en estufa 1  $\frac{1}{2}$  hora, se enfría en deseca-

dor y se pesa como IAg.

Cálculos: % de metoxilos = 13,2 peso de IAg peso de la muestra

Este porcentaje es referido a aserrín secado a 105°.

### PREPARACION DE LOS REACTIVOS

Solución de  $\text{NO}_3\text{Ag}$ : Se prepara disolviendo 17 gr de sal pura en 50 cc de agua y llevada a un litro con alcohol etílico 95% previamente purificado. Se eliminan las aldehidas del alcohol en la siguiente forma.

Se disuelven 3 gr de  $\text{HONa}$  en cerca de 15 ml de alcohol de 95% y agitar bien, dejar reposar varios días, sifonar la solución clara y destilar agregando piedra pomez para evitar que el líquido salte.

Acido Iodhídrico: Si el IH no es "water-white" y de p.e. 1,7 debe ser redestilado. El IH se coloca en un balón de destilación y unos pocos gramos de P rojo. Los flancos del balón serán protegidos de un recalentamiento colocándolo sobre una pieza de asbesto con un agujero en el centro suficientemente grande como para permitir que se caliente sólo el líquido del balón. El destilado se produce a los 120-130°C. Se recoge y almacena en un frasco de boca esmerilada color caramelo. Como conservador  $\text{PO}_2\text{H}_3$  50%.

Anhidrido 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.

Muestra Analizada	Peso muestra seca usada	Residuo obtenido	Porcentaje metoxilos en muestra anhidra %
	gr.	gr.	
Pino del cerro	0.5020	0.2297	5.6
Ceibo jujeño	0.4290	0.1685	5.2
Tabaquillo	0.4070	0.2070	6.6
Lapacho negro	0.4892	0.2135	5.76
Horco cebil	0.5160	0.2330	5.96
Cedro coya	0.6405	0.2505	5.16
Cebil mero	0.6665	0.2355	4.6
Palo blanco	0.6390	0.3160	6.3
Soroche	0.3785	0.182	6.2
Quina - quina	0.5255	0.2877	7.1

RESUMEN DE LOS DATOS OBTENIDOS

Nombre Vulgar	Nombre Científico	Extracto en alcohol benzeno (1)	Colinoso	Lignina	Pentosanose	Materialles	Soluble en Agua (2)	Soluble en Soda	Solubles Totales (1)+(2)	Cenizas
Pino del cerro	<i>Pedunculus parlatorei</i> Pilg.	1.3	48.0	36.7	8.6	5.6	1.7	13	2.8	0.86
Tabequí-llo	<i>Solanum veg. boscifolium</i> L.	2.7	48.7	25.5	17.4	6.6	2.3	17.2	5	1.1
Ceibo Jujeño	<i>Erythrina falente</i> Benth.	1.4	37.1	33.6	16.6	5.2	7.03	21.57	8.6	5.1
Lapacho negro	<i>Tabebuia ar-vellandae</i> Lar.-ex. Orin	9.3	48.2	22.7	23.5	5.8	2.4	15.3	11.7	0.08
Harco cebil	<i>Piptadenia excelsa</i> (Orin) Lillo	9.4	43	23.4	21	5.9	3.0	17.5	12.3	0.5
Quina - quina	<i>Myrcylon peraliferus</i> L. fil.	7.2	42.2	27.3	23.7	7.1	4.7	15.6	11.9	0.64

Nombre Vulgar	Nombre Científico	Extracto en alcohol benzénico (1)	Celulosa	Lignina	Pentosanos	Metoxilos	Soluble en agua (2)	Soluble en soda	Solubles Totales (1) + (2)	Cenizas
Cedro co-ya	Cedrella Lallor C DC.	4.8	42.6	30.9	16.9	5.2	7.8	12.2	12.2	0.90
Cebil mo-ro	Piptadenia aff. macrocarpa Benth.	11.	41.39	22.0	28.3	4.6	2.03	14.8	13.	1.1
Palo blanco	Calycophyllum mal-tiflorum Griseb.	7.4	43.5	29.5	22.2	6.3	5.5	16.3	12.9	0.43
Soroche	Bambusa argenti-nana Fries	2.0	48.7	26.0	24.8	6.2	5.3	19.0	7.1	1.54
Vireni	Euprechtia lauriflora Molesn.	1.97	49.2	24.3	22.1	5.7	3.44	18.0	5.41	1.6

## CONCLUSIONES

Se han estudiado 10 maderas de especies latifoliadas y una muestra de "pino del cerro" (Podocarpus parlatorei) única conífera existente en la zona.

Comparando la composición de las maderas estudiadas, se pueden observar que la madera de coníferas es la que tiene el porcentaje de lignina más elevado, 36 %, y el más bajo contenido en pentosanos y extractivos en agua.

Las latifoliadas analizadas, se caracterizan por tener elevado porcentaje de extractivos que varían entre 1,5% y 11 %. La cantidad de celulosa oscila entre 40 % y 50 %, término medio 45 %.

En general presentan todas escasa cantidad de cenizas. Excepción el "seibo jujeño" en el que se observa que todos sus datos se apartan de los obtenidos en las demás muestras de la zona estudiada.

En cuanto al porcentaje de metoxilos se mantuvo parejo en todas las muestras estudiadas.

*Beltrán L. Fuentes*

*Esteban K. de Curi*

**BIBLIOGRAFIA**

- 1) CASEY, J.P. 1952. Pulp and Paper.(1) Interscience Publishers, Inc., New York.
- 2) FREEMAN, R.D. y PETERSON, F.C. 1941. Proximate Analysis of the Heartwood and Sapwoods of some American Hardwoods. Ind. Eng. Chem. (Ind. Ed.) 13 - 803-5. Washington.
- 3) GRANT, J. 1947. A Laboratory Handbook of Pulp and Paper Manufacture. Edward Arnold H. Co. London.
- 4) NAVARRO SAGRISTA, J. 1955. Materias Primas Celulósicas (2) Alcoy España.
- 5) SAVARD, J., NICOLLE, J. y ANDRE, A.M. 1959. Analyse Chimique des Bois Tropicaux. Tomo II. Centre Technique Forestier Tropical, Nogent-Sur-Marne.
- 6) SAVARD, J. BESSON, A. y MORIZE, S. 1954. Analyse Chimique des Bois Tropicaux. Publication N° 5 du Centre Technique Forestier Tropical. Nogent-Sur-Marne.
- 7) SCOTT, W. 1945. Standard Methods of Chemical Analysis. (2) D. Van Nostrand Company Inc. New York.
- 8) STEPHENSON, J.N. 1950. Preparation and Treatment of Wood Pulp 1: 58-81. Mc. Graw Hill Book Company, Inc. New York.
- 9) SUTERMEISTER, E. 1948. Chemistry of Pulp and Paper Making. New York.
- 10) TORTORELLI, L.A. 1956. Maderas y Bosques Argentinos. 37-47, Editorial Acme. Buenos Aires.
- 11) WATSON, A.L.J. 1947. The Preparation of a Wood Sample for Chemical Analysis. Journ. Counc. Scient. Ind. Research. 20 (2) Australia.
- 12) WISE, L. y JAHN, E.C. 1952. Wood, Chemistry (1), (2), Reinhold Publishing Corporation. New York.