

## Tesis de Posgrado

# Métodos de determinación de grupos acetilos en maderas y el contenido de los mismos en especies forestales indígenas

Hepburn, Martha Susana

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:**

Hepburn, Martha Susana. (1961). Métodos de determinación de grupos acetilos en maderas y el contenido de los mismos en especies forestales indígenas. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_1091\\_Hepburn.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1091_Hepburn.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Hepburn, Martha Susana. "Métodos de determinación de grupos acetilos en maderas y el contenido de los mismos en especies forestales indígenas". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1961.

[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_1091\\_Hepburn.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1091_Hepburn.pdf)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES  
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Métodos de Determinación de Grupos Acetilos en Maderas  
y el Contenido de los mismos en Especies Forestales Indígenas

Martha Susana Hepburn

Resumen presentado para optar al  
Título de Doctor en Química

AÑO 1961

---

## R E S U M E N

Debida la ausencia en la bibliografía químico-forestal de valores de acetilos en maderas indígenas y exóticas ya aclimatadas a nuestro país, se ha considerado de interés general su determinación para complementar los estudios realizados hasta el presente de manera de alcanzar en forma paulatina un conocimiento integral del leño.

Dicho desajo además, se relaciona directamente con una aplicación de la madera muy importante desde el punto de vista industrial ya que el tenor de acetilos puede dar una información más precisa sobre las condiciones de cada especie de madera. En efecto, aquella que posee mayor cantidad de los mismos gasta más NaOH al ser convertida en pulpa para papel, con el consiguiente aumento del precio del tratamiento.

Estos grupos han sido estudiados recientemente por varios investigadores y todos coinciden en que se encuentran asociados a la fracción xilano de la hemicelulosa, específicamente, unidos al carbono 3 o a veces al carbono 2 de la xilosa en forma de o-acetilo, siendo la razón entre xilosa y acetilos de 3,3 a 4,1.

En el presente trabajo se compara el % de acetilo obtenido por dos métodos, uno usado por la escuela francesa y otro por la americana, agregándose una tercera determinación efectuada con el primero pero modificado.

La técnica francesa, perteneciente a Freudenberg y Harder, consiste en efectuar una hidrólisis del aserrín con ácido p-toluensulfónico en presencia de etanol. Los grupos acetilos forman acetato de etilo el que se destila y recibe en NaOH en exceso. Luego de una saponificación se titula el remanente de álcali con ácido sulfúrico valorado.

La modificación efectuada sobre este método consiste en usar solución estándar de ácido sulfúrico 5% para efectuar la hidrólisis en reemplazo del ácido paratoluenosulfónico.

El procedimiento americano, de Whistler y Jeanes difiere del de la escuela francesa en que la hidrólisis se efectúa en medio alcalino usando metóxido de sodio como catalizador y metanol, pero fundamentalmente se debe mantener las condiciones anhidras que recomiendan sus autores, durante todo el proceso ya que de otro modo, no da valores reproducibles.

Observando los resultados se llegó a las siguientes conclusiones:

La modificación del método que sigue la escuela francesa da valores muchos más bajos que los otros dos por lo que no se aconseja su empleo.

Las condiciones de trabajo resultan más accesibles con el método ácido, por no ser indispensables las condiciones anhidras del método alcalino.

De las 46 muestras analizadas pertenecientes a ejemplares desarrollados en nuestro país y de las cuales 39 corresponden a especies indígenas y 7 a exóticas cultivadas en nuestro medio, el contenido de acetilo varía dentro de los siguientes límites:

Coníferas :	0,39 % (muestra N°38 : ciprés N°4)
	1,73 % (muestra N°27 : maní hembra N°8)
Latifoliadas:	1,59 % (muestra N°34 : palo borracho)
	4,02 % (muestra N°41 : esbil moro)

Los resultados hallados para las coníferas indígenas son similares a los guarismos que figuran en la bibliografía para coníferas de otras regiones de la tierra. En cambio, los correspondientes a las espe-

cies latifoliadas indígenas y cultivadas en nuestro suelo dieron  $\frac{1}{2}$  inferiores a aquellas de esa clase de otras zonas.

De acuerdo con la cantidad de acetilos, las coníferas consumen menos NaOH que las latifoliadas, durante el tratamiento de la madera para hacer pulpa para papel.

Es esta una razón más para hacer de esta madera la materi prima ideal para ese fin.

En cuanto a las otras especies, de hojas caducas, sólo son aptas para dicha industria las que tienen bajo tenor de acetilos, del orden de las coníferas.

*Adolfo Llanos*

*H. M. M. M.*

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES  
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Métodos de Determinación de Grupos Acetilos en Maderas  
y el Contenido de los mismos en Especies Forestales Indígenas

Martha Susana Hepburn

Tesis presentada para optar al  
Título de Doctor en Química

AÑO 1961

---

PADRINO DE TESIS

Dr. Adolfo L. Montes

A MIS PADRES

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, al Dr. Tomás Riqué y con ellos a todo el personal del laboratorio que de uno u otro modo me prestaron su amplia colaboración.

## OBJETO DEL PRESENTE TRABAJO

La determinación de grupos acetilos en maderas indígenas y en aquellas provenientes de especies exóticas ya aclimatadas a nuestro país, representa un aporte más al conocimiento de sus características, reacciones y comportamiento industrial y reviste singular importancia por las siguientes razones:

- 1) La carencia total de esos valores con relación a nuestras maderas, hace indispensable abocarse a la tarea de investigar su tenor en acetilos, con miras a complementar los estudios realizados hasta el presente y alcanzar en forma paulatina un conocimiento integral del leño.
- 2) Permitirá comparar, en un futuro relativamente inmediato, el % de  $\text{CH}_3\text{CO}$  con la resistencia de la madera. Según W. Klauwitz (38) "Al remover por hidrólisis alcalina dichos grupos, la resistencia a la tensión disminuyó hasta 60 % de su valor original". Entre otras consideraciones hace suponer que estos grupos son puente de unión entre las hemicelulosas y al desaparecer, provocan un debilitamiento de la pared celular, lo que permite una ulterior hidratación de la fibra con el decrecimiento consiguiente en la resistencia a la tensión.
- 3) Se relaciona directamente con una importante aplicación industrial de la madera. En efecto, la escasez de materia prima natural (coníferas) para la fabricación de papel, según afirma A. Ragonese (39), ha orientado los estudios hacia nuestras especies latifoliadas, mucho más abundantes, vislumbrando la posibilidad de obtener de ellas fibra apta para esa industria. Técnicos de la Dirección de Investi

gaciones Forestales (2) ya han iniciado estos trabajos, en los que incluyen la determinación de acetilos, por aceptarse en la práctica industrial que las maderas con alto porcentaje de los mismos consumen mayor cantidad de NaOH en los tratamientos de transformación de pulpa a papel, con la consiguiente incidencia en los costos.

## COMPOSICION QUIMICA DE LA MADERA

Podemos considerar a la madera formada por dos tipos de sustancias: carbohidratos y lignina, modificada cada una de ellas de acuerdo con la función que cumple en la célula vegetal.

Tanto los carbohidratos como gran parte de la lignina se encuentran íntimamente asociados, formando una doble capa ubicada entre las paredes de las células que constituyen el esqueleto de la madera e integran el cemento que las une (1) (células fibrilares que sirven de sostén y dan solidez al vegetal).

Cada fibra está constituida (2) por una pared que rodea a una cavidad llamada lumen.

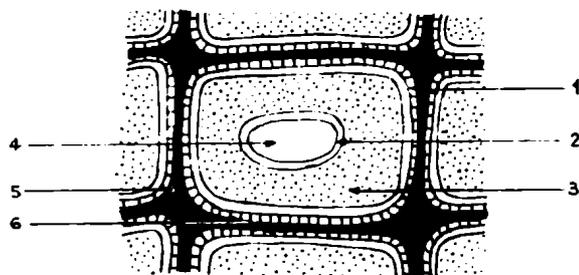


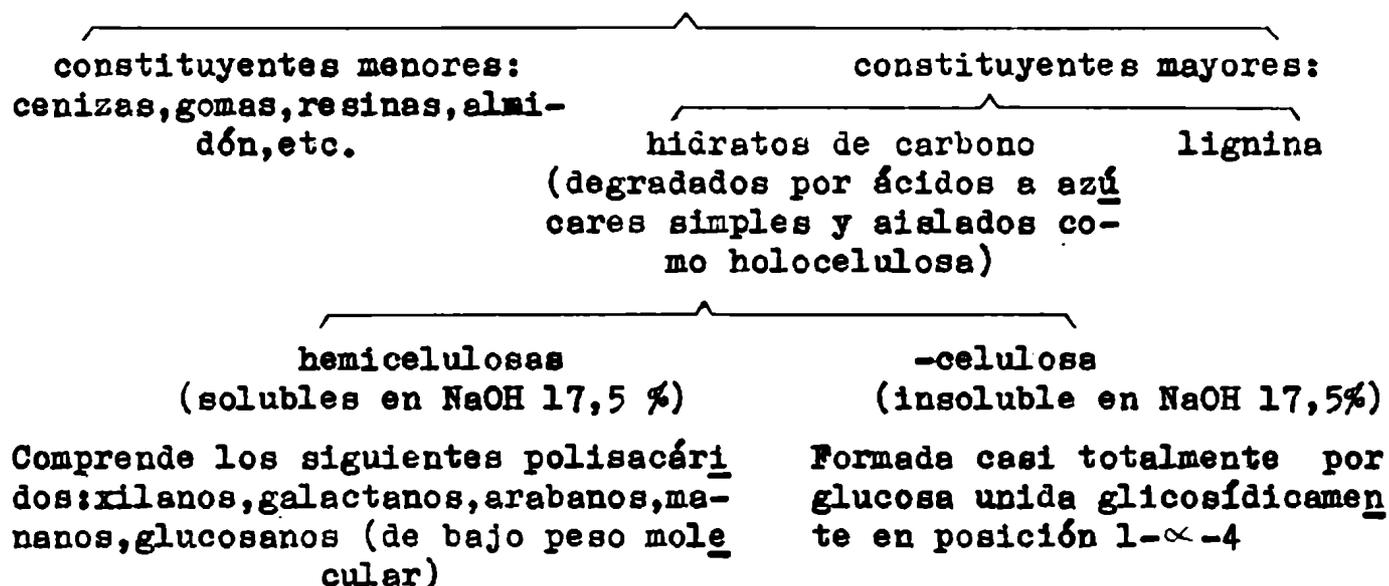
Fig. 1.- Sección transversal de una fibra de madera: (1) capa externa (pared secundaria), (2) capa interna (pared secundaria), (3) capa media (pared secundaria), (4) lumen, (5) sustancia intercelular, (6) pared primaria.

Dicha pared está formada por dos capas: primaria y secundaria, de cadenas de celulosa orientadas complejamente en el espacio, e "incrustada" con lignina y polisacáridos de menor peso molecular que la celulosa, los que son aislados en la fracción llamada hemicelulosa (son glucanos formados por glucosa, xilanos por xilosa, galactanos, arabanos mananos, etc). Entre estos también fueron encontrados ácidos urónicos metilados y acetilados parcialmente.

Al decir "incrustada" queremos significar la casi completa ignorancia sobre las uniones estructurales de los componentes de la madera (3).

La figura 2 da una idea de los mismos.

### M A D E R A



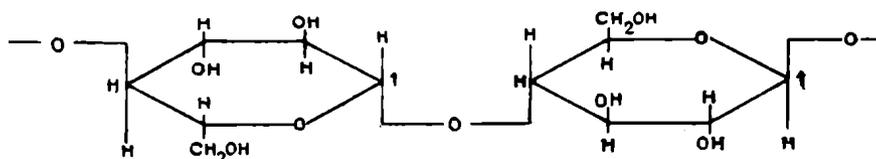
Además de los dos constituyentes principales se encuentran otras sustancias componentes secundarios que varían con la edad del árbol y la especie, como ser: almidón, azúcares, aceites esenciales, gomas, resinas, ceras, taninos, materias colorantes y sales minerales.

Todos estos compuestos y algunos más son los encontrados comúnmente en los análisis de maderas, no pudiéndose especificar aún co

no están unidos, ya que los métodos empleados hasta ahora sólo han permitido separar distintas fracciones que varían con las condiciones experimentales de los mismos (razón por la que es indispensable precisarlas) sin llegar a obtener cada compuesto al estado puro.

Dentro de la fracción carbohidratos debemos considerar como componente mayor a la celulosa, polisacárido de alto peso molecular, formado por moléculas de glucosa unidas glicosídicamente en posición 1-4 (fig. 3).

### CELULOSA



La existencia de otros azúcares además de glucosa en la llamada fracción "celulosa" o mejor dicho "alfa-celulosa", provocó una serie de controversias hace algo más de 30 años en el simposio organizado por la División Celulosa de la Sociedad Americana de Química, las que trataron de aclarar algo respecto a la ya famosa "celulosa de la madera" (4).

En una publicación posterior se presentaron datos que hicieron creer habría una celulosa diferente para cada especie vegetal.

Fue en una reunión reciente realizada en San Francisco donde se continuó el debate y en ella T.J.Painter de Mc Grill University planteó el interrogante sobre cual era la verdadera celulosa y qué función cumplían los otros polisacáridos que la acompañaban en las pare

des celulares. Este profesor halló, revisando bibliografía, que la primer noción de la madera como mezcla fue dada por Payen, profesor de Arts et Metiers de París, quién tratando con  $\text{ClH}$  o  $\text{NH}_4\text{OH}$  dil. y agua, alcohol y éter las maderas jóvenes, consiguió aislar un producto siempre uniforme, de composición C, H y O. De las latifoliadas maduras, separó el mismo compuesto con  $\text{NO}_3\text{H}$  frío y soda cáustica caliente y las coníferas le dieron igual sustancia pero bajo condiciones más drásticas: con agua de  $\text{Cl}_2$ .

Fue a este compuesto más o menos degradado al que llamó celulosa, término que se continúa usando a pesar del tiempo transcurrido (5).

Contrariamente a lo expuesto por investigadores anteriores, Payen creyó que la celulosa aislada de diferentes fuentes vegetales era la misma y dio como fórmula mínima  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ .

Los críticos de esta nueva hipótesis surgieron rápidamente. Su único valor estriba en que cada uno, con su trabajo, contribuyó en cierta medida a aclarar este tema tan complejo.

Así F. Schulze aisló una nueva modificación de la celulosa por medio de una mezcla de  $\text{NO}_3\text{H}$  y  $\text{ClO}_3\text{K}$  a  $15^\circ\text{C}$ . También separó de la madera lo que él llamó "lignina".

Entre los trabajos posteriores dignos de mención se encuentra el de Cross y Bevan que da un método para separar celulosa y que aún se usa convenientemente modificado.

La celulosa llamada de Cross y Bevan se prepara alternando pasaje de  $\text{Cl}_2$  con  $\text{SO}_3\text{Na}_2$  en solución acuosa o sea que se remueve la lignina y varios polisacáridos, pero queda alguno de ellos en el residuo.

Cuando esta celulosa se trata con  $\text{NaOH}$  17, 5% en condiciones estandard de temperatura y tiempo, se disuelve una parte (polisacári-

dos de menor peso molecular: xilanos, arabanos, etc) y queda insoluble otra fracción conocida con el nombre de alfa-celulosa.

Los métodos para su determinación son variados y sólo podemos decir como Brownin: "alfa-celulosa puede ser definida solamente mediante un establecimiento preciso de las condiciones empleadas en su aislamiento" (6).

Debemos a Schulze la invención del término hemicelulosa (7) que ha persistido en la literatura británica y americana, quién reserva el término celulosa para "aquella sustancia y por hidrólisis da azúcar de uvas", aconsejando además para ella el nombre de "dextrocelulosa". Dice también que los otros componentes que se suelen encontrar, "que entran con facilidad en solución con ácidos minerales diluidos", se les puede nombrar en conjunto como hemicelulosas o bien hablar de manocelulosas, etc, según el azúcar que originen por hidrólisis o de lo contrario mananos, xilanos, galactanos, etc.

Desde los trabajos de Schulze, algo se ha progresado en separación de celulosa y composición de hemicelulosas, pero no tanto como es de desear, ya que se han encontrado dificultades derivadas de la complejidad de las paredes celulares de los tejidos leñosos.

En 1931 E.Schmidt, Y.C.Tang y E.Jandebaur (8) pensaron en delignificar la madera, de modo que se pudiera obtener toda la celulosa más toda la hemicelulosa de las paredes celulares. A este residuo de la delignificación le llamó "Skelettsubstanzen". El procedimiento original fue largo y engorroso, pero tuvo importantes consecuencias.

Unos pocos años antes Van Beckum y Ritter (9) pensaron del mismo modo y dieron a ese residuo el nombre de "holocelulosa".

También este método fue modificado pero actualmente da el mejor producto de los obtenidos por tratamiento de la madera, y se sabe que está formado por una mezcla de interpenetración muy íntima de ce-

lulosa y hemicelulosa muy heterogénea.

Como es de suponer , comenzaron a efectuarse no pocos trabajos que trataban de dar a conocer los monosacáridos que acompañan a la celulosa y su forma de unión con ella . De ello nos habla Norman (10) "nuestros estudios pueden, a primera vista, parecer estar con la posición de aquellos investigadores que sostienen que todas las celulosas son químicamente idénticas y los polisacáridos están asociados a ella sólo físicamente", y en un párrafo perteneciente a Wise (4):" el hombre pudo dividir el término celulosa pero no ha podido aún sintetizar la celulosa de la madera, algodón o ramio".

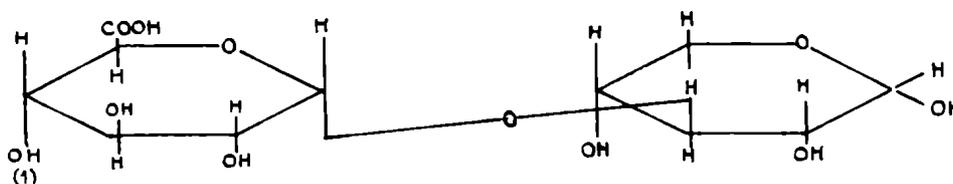
Lo dicho hasta ahora nos lleva a la única conclusión de que cuando un experimentador aísla un material fibroso de la madera, que llama celulosa, es útil que indique las condiciones exactas de aislamiento del producto, a fin de poder comparar sus propiedades físicas y químicas.

Lo cierto es que desde que existe una posibilidad de obtener una holocelulosa bastante buena, los investigadores que se dedicaron a su estudio y separación a partir de la madera, llegaron a conclusiones interesantes en cuanto a la forma de unión de alguno de sus componentes. Entre los trabajos más recientes citaremos uno de Jabbar Mian y Timell (11) que dice que de la madera de arce rojo pudieron separar un glucomanano compuesto por un mínimo de 70 residuos de glucosa y manosa, dispuesto alternadamente, unidos por uniones glucosídicas 1-4 formando moléculas lineales.

Timell, Glaudemans y Gillham (12) en un estudio sobre varias latifoliadas, señalan que las hemicelulosas de las mismas contenían como promedio 185 uniones 1- $\alpha$ -4-d-xilopiranosas. Dichas cadenas estaban unidas cada 10 xilosas a una cadena lateral de ácido 4-o-metil-glucurónico, unido por unión glucosídica al carbono 2 de la xilosa. Aseguran a

demás la existencia de uniones glucosa y manosa en la alfa-celulosa y encuentran un 1- $\alpha$ -4-galactano y un ácido urónico. Estos datos los confirma Timell nuevamente en otro trabajo sobre la composición química de la hemicelulosa de abedul amarillo (13).

Es también Timell (14) quién estudia 10 maderas americanas diferentes e investiga por cromatografía los monosacáridos que se obtienen por hidrólisis de los polisacáridos presentes en esas especies. Todos los hidrolizados contenían galactosa, glucosa, manosa, arabinosa, xilosa y ac. urónicos, parcialmente metilados y acetilados.



ac. glucurónico  
que puede estar  
metilado en (1)

unidades xilosa

Ac. aldobiurónico: oligosacárido formado  
por xilosa y un ácido urónico

Las cantidades que se encontraron de los mismos dependían de:

- 1) Condiciones de la madera (sana o enferma).
- 2) Tipos de maderas (latifoliadas: mayor contenido en xilano y menor de manano; coníferas: menos xilanos, más mananos y siempre galactosa y arabinosa).

De todos estos azúcares, que existen en la madera en forma de polímeros de mayor o menor peso molecular, nos interesa particularmente la xilosa, encontrada abundantemente en las latifoliadas. Nos interesa por ser, según trabajos de T.E. Timell, donde están ubicados los grupos acetilos cuyo dosaje es motivo del presente trabajo.

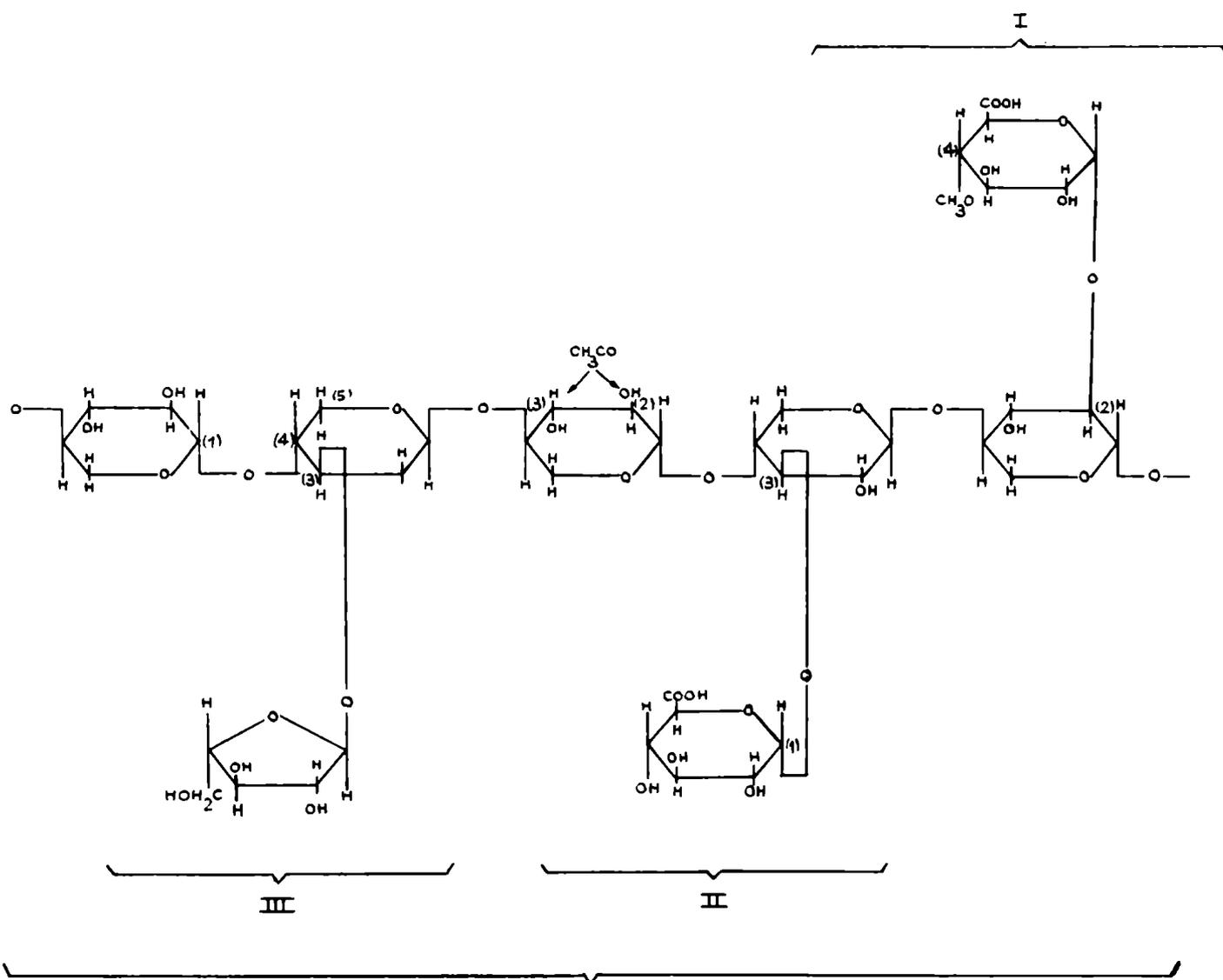
Ya Ritter y sus colaboradores (15) habían demostrado que estos grupos estaban asociados a la fracción holocelulosa de la madera. Mitchell y Ritter (16) sostuvieron que las hemicelulosas solubles en agua de la madera de arce, contenían 9 % de grupos acetilos.

Revisando bibliografía observamos que la mayoría se reduce a la presentación de tablas de análisis de varios materiales, preferentemente madera, donde dosan estos grupos expresándolos unas veces como  $\text{CH}_3\text{COOH}$  y otras como  $\text{CH}_3\text{CO}-$ (17).

Estas observaciones fueron confirmadas luego por otros investigadores y en el trabajo de Timell (18) del año 1957, figura que los grupos acetilos se encuentran unidos al polisacárido xilano, presente en todas las maderas. En este mismo trabajo además de acetilos dosa formilos por un método poco específico. Por esta causa en otra publicación ulterior suya del año 1960 (19), establece que todos los grupos acilos existentes en la madera son acetilos y que los formilos encontrados en hidrolizados de la misma, cuando los hay, provienen del ataque ácido o alcalino que descompone los polisacáridos.

En este trabajo indica que ha podido separar de una holocelulosa de abeto blanco un o-acetil 4-o-metil glucuronoxilano conteniendo un residuo de ac. glucurónico y 3,6 grupos o-acetilos por cada xilosa. Concluye diciendo que los grupos o-acetilos están colocados en un esqueleto de xilanos, muy probablemente unidos al  $\text{C}_3$  y que el  $-\text{COOH}$  del ácido no está lactonizado ni ionizado

Fig. 5



I.- Resto de ac. monometil -4-glucurónico.

II.- Resto de ac.  $\alpha$ -glucurónico.

III.- Resto de ac. arabofuranosa.

IV.- Cadena de 10 restos de d-xilopiranosas unidas por uniones óxidas  $\beta$ -1-4.

Sharkov V I, Kiubina N I y Solov'eva Yu P.(20) consiguieron separar una hemicelulosa de abeto sin perder sus grupos acetilos. Al dosarlos obtuvieron entre 4,7 y 12,8 % y la razón entre la xilosa y los mismos era de 3,3 a 4,1, valores que se repetían en la holocelulosa.

Sen Gupta A B, Rey A y Mac Millan W.G. en observaciones sobre la asociación de grupos acetilos sobre el yute (21), indican que podría ser que una pequeña cantidad de los mismos estuvieran asociados a la fracción  $\alpha$ -celulosa, pero que la mayoría de ellos se encuentra en la fracción xilosa y ac. urónicos.

Finalmente podemos citar el trabajo de Bouveng Hans O., Garegg per J y Lindberg Bengt (22), quienes aislaron un xilano de la madera de abedul conteniendo 11,8 de ac. urónico y 16,9% de o-acetilo de la fracción holocelulosa. Determinan además que los grupos o-acetilo están unidos principalmente a la xilosa, en su carbono 3 en su mayoría y unos pocos en el carbono 2.

## MÉTODOS PARA DETERMINAR GRUPOS ACETILOS

Todos los métodos hasta ahora empleado para determinarlos comprenden: en primer lugar una hidrólisis ácida o alcalina, con o sin catalizador (a fin de liberar el acetilo) y luego, se pueden seguir tres caminos: destilación directa, empleo de vapor o bien por conversión en éster volátil que más tarde se saponifica y titula por retorno.

El primero en determinar grupos acetilos fue Wenzel(23), quién hidrolizó con  $\text{SO}_4\text{H}_2$  diluído, agregando  $\text{PO}_4\text{HNa}_2$  y ác. metafosfórico; destiló el ác. acético liberado bajo presión en atmósfera de  $\text{H}_2$  y lo recibió en  $\text{KOH}$  en exceso.. De poco sirvió este método por ser largo y de dudosos resultados, debido a la formación de  $\text{SO}_2$  que molestaba la titulación de álcali.

Perkin (24) lo modificó refluendo con  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , pero en presencia de  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . El acetato de etilo formado lo destilaba, saponificaba y titulaba. Sostenía que la destilación del acetato de etilo era más rápida que la del ácido acético.

Sudborough y Thomas (25) encontraron objetables los métodos anteriores, pues según ellos los ac. fuertes además de hidrolizar, carbonizaban y en especial el  $\text{SO}_4\text{H}_2$  originaba  $\text{SO}_2$ , cuyo inconveniente ya se mencionó. Para solucionar este problema propusieron el uso de un ác. sulfónico aromático como el bencenosulfónico.

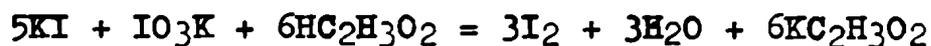
Pero el primero que determinó grupos acilos en la madera fue Schorger (26), quién en un análisis completo de la misma, la hidrolizó con  $\text{SO}_4\text{H}_2$  2,5 %, destiló una parte alícuota bajo presión reducida y recogió el destilado en  $\text{NaOH}$  0,02 N, del cual tituló el exceso que había colocado previamente. Dio sus resultados expresados en  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,

pero los mismos no son correctos, aparte de las causas ya citadas por el uso de ácidos fuertes, porque bajo esas condiciones la madera no se hidroliza completamente y además se forman grupos acilos que no poseía originalmente.

Klason aplica (27) una digestión a 60°C con agua de cal y luego acidifica con ácido fosfórico y destila por arrastre con vapor. Esta idea la continúa Klingstedt (28), quien sostiene que elevando la temperatura a 100°C por espacio de 3 horas, la cantidad de ácidos volátiles triplica los valores obtenidos por Schorger.

Pregl y Solty (29) hidroliza la muestra con solución acuosa de ácido p-toluensulfónico 25 % y destila el ácido acético formado bajo vacío (15 mm de Hg) a otro baloncito que contiene solución de NaOH. El método original aconsejaba usar una trampa colocada antes del balón de destilado conteniendo  $\text{PO}_4\text{K}_3$ , para absorber los vapores de  $\text{SO}_2$ , pero sucesivas modificaciones la omitieron y reemplazaron la acidimetría por iodometría, todo en micro cantidades.

Elek y Harte (30) usaron también ácido p-toluensulfónico para hidrolizar, destilaron a presión reducida en sistema cerrado y recibieron el destilado en solución estándar de  $\text{IK-I}_2$  para corregir el  $\text{SO}_3\text{H}_2$  formado (el  $\text{SO}_3\text{H}_2$  pasa a  $\text{SO}_4\text{H}_2 + 2\text{IH}$ , el  $\text{SO}_4\text{H}_2$  es titulado con solución estándar de tiosulfato). Luego se agrega  $\text{IO}_3\text{K}$  y se cumple la siguiente ecuación:



El  $\text{I}_2$  liberado se titula con la misma solución de tiosulfato y la diferencia entre la acidez total y la que corresponde a la oxidación del ácido sulfuroso, da la cantidad de ácido acético.

Un método algo complicado también, en semimicro, fue presentado por Clark (31) y se basa en la saponificación con KOH alcohólico y posterior destilación por arrastre en presencia de  $\text{SO}_4\text{Mg}$  y  $\text{SO}_4\text{H}_2$ . Titu-

ló el destilado y aplicó un factor de corrección para obtener directamente el % de  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

Fueron muchas las técnicas que pretendieron solucionar el problema de la hidrólisis de manera de obtener exacta y solamente los acetilos de las sustancias estudiadas; así Hess (32), Weltzier y Singer (33), dieron a conocer diferentes métodos para la determinación de estos grupos, pero el intento más efectivo es el de Freudenberg y Harder (34), quienes refluieron la muestra con etanol y ác. p-toluensulfónico. Los acetilos se convierten en acetato de etilo y se destilan como tales, recibiendo en exceso de álcali. Se saponifica, enfría y titula por retorno.

En los últimos años Whistler, Jeanes (35) Cramer (36) idearon un método donde también hay una transesterificación en presencia de  $\text{CH}_3\text{OH}$  y  $\text{CH}_3\text{ONa}$  el que actúa como catalizador. Formado el  $\text{CH}_3\text{COOH}_3$  se destila y recibe también en exceso de álcali. Finalmente se saponifica, enfría y titula como en el método anterior. La diferencia fundamental de este método con el de Freudenberg, reside en que en él son imprescindibles las condiciones anhidras. Aunque en el trabajo de Timell (18) se aclara que el método de Freudenberg da resultados mejores si se efectúa en condiciones anhidras.

**PARTE EXPERIMENTAL**

**Origen de las Muestras**

Las muestras empleadas provienen de colecciones pertenecientes a la División Productos Derivados de la Dirección de Investigaciones Forestales y se encuentran clasificadas en los herbarios correspondientes a la División Botánica de la citada Repartición.

**Especies Analizadas:**

<u>Nombre Común</u>	<u>Nombre Científico</u>	<u>Clasificación Botánica</u>
"Cebil colorado"	( <u>Piptadenia macrocarpa</u> )	Fam. Leguminosa. Sub-flía Mimosoidea.
"Sauce llorón"	( <u>Salix humboldtiana</u> )	Fam. Salicácea .
"Brea"	( <u>Cercidium australe</u> )	Fam. Leguminosa. Sub-flía Cesalpinioides.
"Sombra de toro"	( <u>Jodina rhombifolia</u> )	Fam. Santalácea.
"Canelo"	( <u>Drimys winteri</u> )	Fam. Magnoliácea.
"Eucalipto" 1) (')	( <u>Eucalyptus camaldulensis</u> )	Fam. Mirtácea.
"Algarrobo blanco"	( <u>Prosopis alba</u> )	Fam. Leguminosa. Sub-flía Mimosoidea.
"Palo borracho" (flores blancas)	( <u>Chorisia insignis</u> )	Fam. Bombacácea.
"Ciprés"	( <u>Libocedrus chilensis</u> )	Fam. Cupresácea.
"Ñire"	( <u>Nothofagus antarctica</u> )	Fam. Fagácea
"Palma colorada"	( <u>Copernicia alba</u> )	Fam. Palmácea.
"Eucalipto" 2) (')	( <u>Eucalyptus citiodora</u> )	Fam. Mirtácea.

"Alerce"	( <u>Fitzroya cupressoides</u> )	Fam. Cupresácea.
"Lenga"	( <u>Nothofagus pumilio</u> )	Fam. Fagácea.
"Horco cebil"	( <u>Piptadenia excelsa</u> )	Fam. Leguminosa. Sub-flía Mimosoidea.
"Ciprés calvo" (')	( <u>Taxodium distichum</u> )	Fam. Taxodiácea.
"Palma blanca"	( <u>Copernicia alba</u> )	Fam. Palmácea.
"Jarilla"	( <u>Larrea divaricata</u> )	Fam. Zigofilácea.
"Laurel negro"	( <u>Nectandra saligna</u> )	Fam. Laureácea.
"Quebracho colorado chaqueño"	( <u>Schinopsis balansae</u> )	Fam. Anacardiácea.
"Tintitaco"	( <u>Prosopis torquata</u> )	Fam. Leguminosa-Sub-flía Mimosoidea.
"Sauco"	( <u>Sambucus australis</u> )	Fam. Caprifoliácea.
"Chañar"	( <u>Geoffroea decorticans</u> )	Fam. Leguminosa. Sub-flía Papilionoideas
"Pino Paraná"	( <u>Araucaria angustifolia</u> )	Fam. Cupresácea.
"Pehuén"	( <u>Araucaria araucana</u> )	Fam. Araucariácea.
"Palma negra"	( <u>Copernicia alba</u> )	Fam. Palmácea.
"Maniú hembra"	( <u>Saxegothaea conspicua</u> )	Fam. Podocarpácea.
"Maniú macho"	( <u>Podocarpus nubigenus</u> )	Fam. Podocarpácea.
"Alamo Mussolini" (')	( <u>Populus fastigiata</u> )	Fam. Salicácea.
"Quebracho blanco"	( <u>Aspidosperma quebracho- blanco</u> )	Fam. Apocinácea.
"Pino" 1) (')	( <u>Pinus taeda</u> )	Fam. Pinacea.
"Pino" 2) (')	( <u>Pinus elliotti</u> )	Fam. Pinacea

De las especies citadas las señaladas con (') son exóticas cultivadas en nuestro país y el resto indígenas.

### Toma de la Muestra:

Para obtener muestras representativas de cada especie estudiada que permita llegar a resultados comparables, es necesario seguir las normas que se adoptaron en este trabajo y que son las que emplea el laboratorio de la División Productos Derivados pertenecientes a la Dirección de Investigaciones Forestales (Administración Nacional de Bosques).

Ellas consisten en tomar tortas cilíndricas de 15 cm de espesor extraídas a 1,30 m de la altura del tronco, considerando el árbol en pie.

Dichas tortas son descortezadas y reducidas a astillas de 10 a 15 cm de largo y después mezcladas y sometidas a operación de cuarteo. La porción representativa de astillas así obtenida se muele en molino a martillos, el que da partículas de madera algo grandes aún. Las mismas se someten a la acción de un molino a bolas totalmente metálico, el que proporciona un polvo fino y homogéneo. Finalmente se pasa por una serie de tamices de poros de diferente tamaño. En este trabajo se usó el aserrín que pasó por el tamiz de 40 y fue retenido por el de 60 mallas por pulgada.

### Tratamiento Previo del Aserrín:

El hábito hoy generalizado de extraer la muestra a analizar previamente con solventes neutros, ofrece la ventaja de evitar que los llamados extractivos o sus productos de descomposición sean calculados como el componente que interesa. Además adoptando el sistema de extracción previa, se ha conseguido aumentar la reproductibilidad de los análisis para un mejor conocimiento de la madera, pues el peso del extracto está sujeto a fuertes modificaciones.

Por regla general para las maderas pobres en grasas, da resultados reproducibles el empleo de partes iguales de alcohol etílico y benceno, realizando la operación en Soxhlet durante 8 horas.

Para ello colocamos el aserrín pesado directamente en el Soxhlet, previa obstrucción de la entrada del sifón con un tapón de algodón anteriormente extraído.

Transcurrido el tiempo mencionado para la extracción, se colocó el extracto en cristalizador tarado, se dejó evaporar a temperatura ambiente y luego se puso en estufa 4 horas a 105°C y pesó.

Las diferentes determinaciones se efectuaron sobre ese aserrín extraído, colocado previamente durante 48 horas en cápsula para que evapore el resto de solvente.

### Métodos Elegidos:

Revisando los métodos existentes para la determinación de grupos acetilos, sus modificaciones y resultados y teniendo en cuenta que serían aplicados a maderas, hemos elegido dos de ellos, seleccionados entre los más efectivos, sencillos y aplicables a nuestras posibilidades de trabajo en el análisis químico de la misma.

Previamente a su aplicación a las muestras de aserrines extraídos, estos métodos fueron usados para determinar el contenido en acetilo de la sustancia conocida acetil p-toluidina.

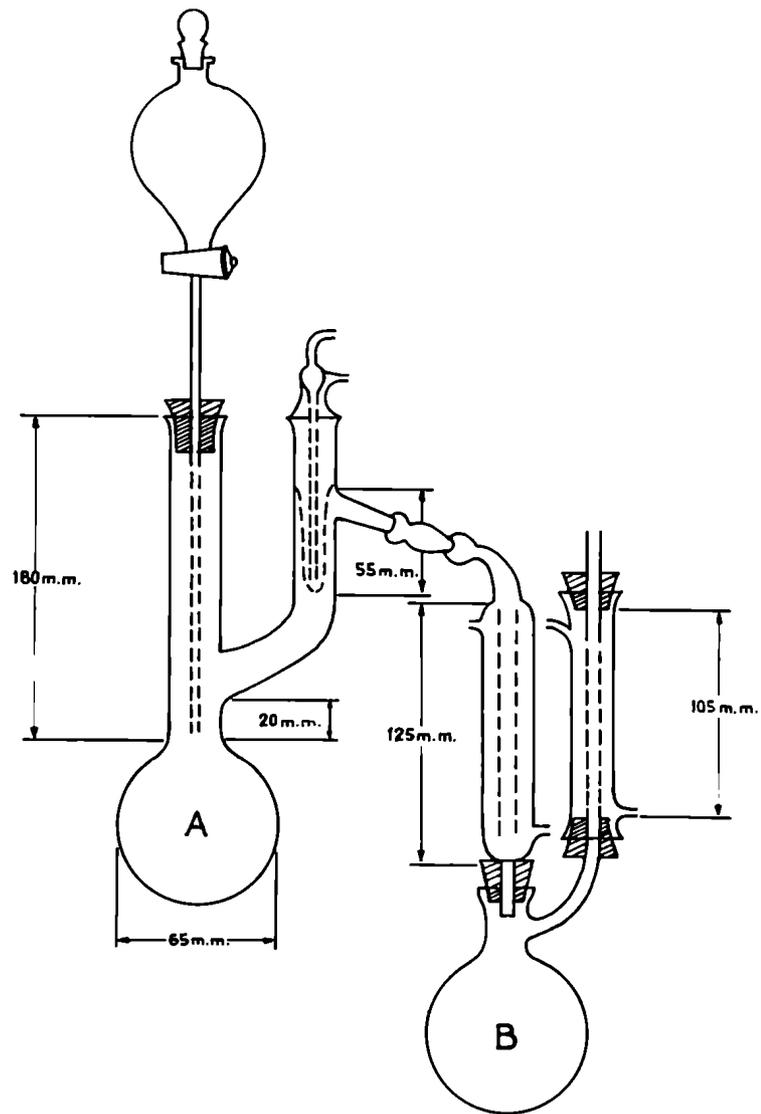
Los resultados obtenidos son los siguientes:

Método de Freudenberg y Harder sobre 0,9856 g de sustancia seca: 28,81 - 28,77%.

Método de Whistler y Jeanes sobre 0,4265 g de sustancia seca : 28,80 - 28,89%.

Valor teórico: 28,9% de acetilo.

# DETERMINACION DE ACETILO



La tercera determinación que figura en las tablas respectivas corresponde a la efectuada hidrolizando con  $\text{SO}_4\text{H}_2$  en etanol 5% en reemplazo de ác. p-toluensulfónico. La misma tiene por objeto comprobar una vez más que es imposible utilizar este ácido (para hacer menos costosa la determinación, ya que el ác. p-toluensulfónico es una droga relativamente cara) por cuanto da valores no reproducibles y bajos.

De los dos métodos considerados aconsejables se hizo también determinaciones en condiciones anhidras, a fin de observar la concordanza con la bibliografía.

#### a) Método de Freudenberg y Harder (37)

Se usó el aparato que muestra la figura 6, el que permite efectuar las determinaciones sin desarmarlo y sin pérdidas.

Se toma alrededor de 1 g pesado exactamente, se aserrín extraído de humedad conocida, o seco a vacío con  $\text{P}_2\text{O}_5$  (según se efectúe la determinación en muestra con la humedad del ambiente o en condiciones anhidras) y trata con 5 g de ác. p-toluensulfónico en 30  $\text{cm}^3$  de alcohol absoluto en el balón A. Se añaden 2 ó 3 g de piedra pómez para regular la ebullición y se efectúan una serie de ebulliciones a reflujo, las que darán nacimiento al acetato de etilo en cantidad correspondiente al ác. acético liberado. Los reflujos alternarán con una serie de destilaciones del acetato de etilo formado, el que es recogido en otro balón B rodeado de hielo que contiene 10  $\text{cm}^3$  de alcohol absoluto. Finalmente se efectuará una saponificación del acetato de etilo recogido.

Las diferentes operaciones durarán el tiempo siguiente:

Reflujo del contenido del balón A .....	45 minutos
Destilación desde A hacia B .....	15 minutos
Agregado en <u>A</u> de 20 $\text{cm}^3$ más de alcohol absoluto	

Reflujo del contenido de A ..... 30 minutos  
Destilación desde A hacia B ..... 15 minutos  
Agregado en A de 10 cm<sup>3</sup> de alcohol absoluto  
Destilación final ..... 10 minutos  
Saponificación en B previo agregado de 25 cm<sup>3</sup> de solución 0,2 N de NaOH, manteniendo A a temperatura de 85°C : 30 minutos (a baño maría y reflujo).

Por último se titula el exceso de soda, después de dejarlo enfriar con SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> 0,2N.

La soda consumida corresponde al CH<sub>3</sub>COOH proveniente de los grupos acetilos.

Se expresan en % de madera bruta anhidra.

El etanol anhidro fue purificado por el método que da A.I.Vogel en "A Text-book of Practical Organic Chemistry" (1957), Pág. 167, que consiste en activar el Mg por medio de I<sub>2</sub>; de esta manera se forma etilato de magnesio el que se une al agua, resultando Mg(OH)<sub>2</sub> y C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>(OH).

Prácticamente se toma un balón seco al que se le ajusta un refrigerante a reflujo el que tendrá durante la reacción un tubo secador de Cl<sub>2</sub>Ca.

Se colocan 5 g de Mg seco y limpio y 0,5 g de I<sub>2</sub> resublimado con 50 a 75 ml de alcohol 99%. Se calienta a baño maría hasta desaparición del color del I<sub>2</sub>.

Se agregan 900 ml de etanol absoluto y refluye durante 30 minutos. Se destila desechando los 25 primeros ml, tratando siempre de proteger el destilado de la humedad.

Número de Análisis	Número de Muestra (L)	Nombre común	Humedad Madera Extraída g	Aserrín seco g	NaOH utilizado cm <sup>3</sup>	CH <sub>3</sub> CO g	CH <sub>3</sub> CO %
1)	46	Quebracho blanco	10,58	0,8932	2,05	0,01763	1,90
2)	3	Cebill colorado (durámen)	11,1	0,8890	1,45	0,01247	1,26
3)	12	Cebill colorado (albura)	13,1	0,8690	2,05	0,01763	1,88
4)	4	Sauce llorón	14,9	0,8510	1,40	0,01204	1,39
5)	7	Brea	13,9	0,8610	1,25	0,01075	1,18
6)	13	Sombra de toro	14,51	0,8549	1,05	0,00903	1,02
7)	21	Cebill colorado (durámen)	14,12	0,8588	1,35	0,01161	1,22
8)	24	Canelo	13,65	0,8635	0,85	0,00731	0,84
9)	36	Sauce llorón	14,13	0,8587	1,10	0,00946	1,07
10)	(2)'	Eucalipto n°1	11,54	0,8846	1,35	0,01161	1,27
11)	60	Palma blanca (cogollo)	8,26	0,9174	1,70	0,01462	1,59
12)	48	Jarilla	8,15	0,8763	1,05	0,00903	0,93

13)	20	Laurel negro	9,14	0,9143	2,15	0,01849	1,95
14)	21	Quebracho colorado	8,80	0,8942	2,35	0,02021	1,91
15)	54	Tintitaco	9,35	0,9065	1,85	0,01591	1,71
16)	72	Lenga	10,29	0,8971	1,85	0,01591	1,71
17)	24	Cebill colorado (durámen)	7,29	0,9271	1,10	0,00946	0,94
18)	2	Sauco	9,42	0,9258	0,90	0,00774	0,83
19)	8	Laurel negro	10,40	0,8970	1,70	0,01462	1,59
20)	53	Chañar	8,34	0,9166	1,00	0,00860	0,90
21)	39	Pino Paraná	8,87	0,9113	0,85	0,00731	0,68
22)	59	Palma blanca (cogollo)	11,10	0,9460	0,90	0,00774	0,81
23)	64	Palma colorada	10,68	0,8932	1,40	0,01204	1,26
24)	28	Pino Paraná	13,30	0,8670	0,95	0,00817	0,86
25)	65	Palma negra	11,83	0,8817	1,25	0,01075	1,12
26)	26	Pino Paraná	14,02	0,8598	0,70	0,00602	0,61

27)	(3)	Maniú hembra N°5	13,7	0,8630	0,90	0,00774	0,86
28)	66	Palma negra	10,25	0,8975	1,10	0,00946	0,99
29)	(3)	Maniú macho N°8	11,18	0,8882	0,85	0,00731	0,81
30)	(2)'	Alamo Mussolini, mad. de tensión	9,46	0,9054	1,10	0,00946	1,01
31)	(2)'	Alamo Mussolini, mad. normal	11,92	0,8808	1,25	0,01075	1,19
32)	51	Algarrobo blanco	14,33	0,8567	1,25	0,01075	1,18
33)	44	Palo borracho flor blanca	10,03	0,8997	0,75	0,00645	0,70
34)	(3)	Ciprés N°3	10,13	0,8987	0,85	0,00731	0,78
35)	43	Nire	10,01	0,8999	1,30	0,01118	1,18
36)	63	Palma colorada	10,61	0,8939	1,35	0,01161	1,23
37)	(2)'	Eucalipto N°2	10,54	0,8946	2,05	0,01763	1,91
38)	(3)	Ciprés N°4	10,23	0,8901	0,35	0,00301	0,30
39)	(3)	Alerce N°2	11,22	0,8878	0,65	0,00559	0,58
40)	38	Lenga	8,74	0,9113	2,00	0,01720	1,81

41)	11	Cebill moro (albura)	7,14	0,9286	2,75	0,02365	2,35
42)	78	Horco cebill	11,57	0,8843	1,70	0,01462	1,48
43)	(3)	Pino N°1	10,98	0,8902	0,45	0,00387	0,42
44)	(3)	Pino Paraná	11,01	0,8899	0,75	0,00645	0,72
45)	(3)	Pino N°2	9,73	0,9027	0,85	0,00731	0,80
46)	(3)	Ciprés calvo	9,82	0,9018	0,70	0,00602	0,66

Número de Análisis	Nombre común	Determinación con muestra húmeda				Determinación con muestra seca			
		NaOH utilizado cm <sup>3</sup>	CH <sub>3</sub> CO g	CH <sub>3</sub> CO g	NaOH utilizado cm <sup>3</sup>	NaOH utilizado cm <sup>3</sup>	CH <sub>3</sub> CO g	CH <sub>3</sub> CO g	
1)	Quebracho blanco	3,70	0,03182	3,44	4,05	0,03483	3,77		
2)	Cebil colorado (durámen)	2,90	0,02494	2,52	3,25	0,02795	2,82		
3)	Cebil colorado (albura)	3,50	0,03010	3,21	3,65	0,03139	3,35		
4)	Sauce llorón	2,05	0,01763	2,03	2,30	0,01978	2,28		
5)	Brea	2,20	0,01892	2,08	2,65	0,02279	2,51		
6)	Sombra de toro	2,00	0,01720	1,96	2,35	0,02021	2,30		
7)	Cebil colorado (durámen)	3,05	0,02623	2,74	3,25	0,02795	2,95		
8)	Canelo	1,40	0,01204	1,36	1,75	0,01548	1,75		
9)	Sauce llorón	2,25	0,01935	2,20	2,55	0,02193	2,49		
10)	Eucalipto N°1	2,75	0,02365	2,60	2,90	0,02494	2,74		

12)	Jarilla	2,05	0,01763	1,85	2,25	0,01935	2,01
13)	Laurel negro	3,95	0,03397	3,61	4,25	0,03655	3,88
14)	Quebracho colorado	4,00	0,03440	3,26.	4,30	0,03698	3,50
15)	Tintitaco	3,70	0,03182	3,51	4,05	0,03483	3,76
16)	Lenga	3,15	0,02709	2,91	3,25	0,02795	3,01
17)	Cebil colorado (durámen)	2,20	0,01892	1,90	2,40	0,02064	2,06
18)	Sauco	1,75	0,01505	1,62	2,10	0,01806	1,95
19)	Laurel negro	3,20	0,02752	2,99	3,45	0,02967	3,25
20)	Cañar	2,00	0,01720	1,80	2,45	0,02107	2,20
21)	Pino Paraná	1,40	0,01204	1,13	1,80	0,01806	1,95
22)	Palma blanca (cogollo)	2,55	0,02193	2,32	3,00	0,02580	2,72
23)	Palma colorada	2,35	0,02021	2,13	2,85	0,02451	2,58
24)	Pino Paraná	1,55	0,01333	1,40	1,85	0,01591	1,67

25)	Palma negra	2,60	0,02236	2,34	2,80	0,02408	2,52
26)	Pino Paraná	1,40	0,01204	1,27	1,60	0,01376	1,45
27)	Maniú hembra	1,40	0,01204	1,34	1,80	0,01548	1,73
28)	Palma negra	2,60	0,02236	2,34	3,25	0,02795	2,92
29)	Maniú macho	1,00	0,00860	0,95	1,30	0,01118	1,23
30)	Alamo Mussolini madera tens.(x)	2,30	0,01978	2,13	2,40	0,02064	2,22
31)	Alamo Mussolini madera normal	2,55	0,02193	2,42	2,95	0,02537	2,80
32)	Algarrobo blanco	2,55	0,02193	2,42	3,10	0,02666	2,94
33)	Palo borracho Flor blanca	1,45	0,01247	1,36	1,65	0,01419	1,55
34)	Ciprés N°3	1,15	0,00989	1,05	1,40	0,01204	1,28
35)	Nire	2,50	0,02150	2,28	2,85	0,02451	2,60
36)	Palma colorada	2,70	0,02322	2,47	2,85	0,02451	2,62
37)	Eucalipto N°2	3,05	0,02623	2,85	3,25	0,02795	3,04

38)	Ciprés Nº4	0,40	0,00344	0,34	0,50	0,00430	0,43
39)	Alerce Nº2	0,85	0,00731	0,77	1,30	0,01118	1,17
40)	Lenga	3,70	0,03182	3,36	4,05	0,03483	3,68
41)	Cebill moro (albura)	4,55	0,03913	3,89	4,70	0,04042	4,02
42)	Horco cebill	4,40	0,03784	3,86	4,55	0,03913	3,99
43)	Pino Nº1	0,71	0,00610	0,67	0,95	0,00817	0,90
44)	Pino Paraná	1,35	0,01161	1,30	1,55	0,01333	1,49
45)	Pino Nº2	1,40	0,01204	1,33	1,60	0,01376	1,52
46)	Ciprés calvo	1,20	0,01032	1,14	1,25	0,01075	1,19

**b) Método de Whistler y Jeanes (35)**

Se empleó el mismo aparato de la Figura N°6 con el agregado de un tubo de  $\text{Cl}_2\text{Ca}$  en la parte superior del refrigerante a reflujo en las determinaciones en condiciones anhidras.

Se toman entre 0,8 - 1,0 g de aserrín extraído y previamente seco en vacío con  $\text{P}_2\text{O}_5$  y se colocan en el balón A con 20 ml de  $\text{CH}_3\text{OH}$  anhidro. Por la ampolla se agregan 20 ml de metóxido de sodio (3 a 8 miliequivalentes por g de muestra) en metanol anhidro.

Se calienta el balón A controlando la temperatura de manera que destila a razón de 35 gotas por minuto. Durante la destilación el balón B es mantenido en baño de hielo. Cuando en el balón destilador haya 5  $\text{cm}^3$  se añaden 20 ml más de metanol. En este punto del trabajo conviene que el catalizador sea neutralizado con solución 0,2 N de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  en metanol anhidro.

Se destila nuevamente a pequeño volumen, repitiéndose la operación dos veces más con 10 ml de metanol cada vez.

Durante toda la destilación se debe cuidar que el nivel del baño esté por arriba del nivel del líquido interior, para evitar la carbonización del material sobre las paredes.

Luego de esta última destilación se aparta el balón A y donde estaba unido a B se coloca un tapón esmerilado. Se agregan en B 25  $\text{cm}^3$  de  $\text{NaOH}$  0,2 N por el refrigerante de la derecha el que se tapaná nuevamente con el tubo de  $\text{Cl}_2\text{Ca}$ . Se sustituye el baño de hielo por uno de agua caliente y se refluye durante 15 minutos, después de lo cual se deja enfriar, se agregan 75 ml de agua destilada, previamente hervida y titula con  $\text{ClH}$  0,1 N y fenolftaleína.

Simultáneamente se prepara un blanco y la base consumida de la reacción menos la del blanco es equivalente al contenido de acetilo de la muestra.

Es condición indispensable que todo el sistema se encuentre en condiciones anhidras, desde la muestra hasta el aparato y reactivos. En las tablas se puede observar como influye la humedad en este método.

### Preparación de Soluciones:

El metanol anhidro fue purificado por el mismo método que el empleado para etanol (A.I.Vogel "A Text-book of Practical Organic Chemistry") 1957, Pág. 169.

Solución 0,2 N de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  en metanol anhidro.

Se agregan 5,6 ml de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  concentrado a unos 50 ml de metanol anhidro y se lleva a un litro en matraz aforado. Se deja varios días y luego se titula y corrige. De este modo se mantiene su normalidad, mucho tiempo.

Solución 0,2 N de metóxido de sodio en metanol anhidro.

Fue preparada disolviendo sodio límpio en metanol anhidro. Para ello el sodio fue picado sumergido en xileno, con el fin de asegurarse su superficies límpias. Luego se pesaron 4,5993 g, de manera que resultase una solución 0,2 N.

Inmediatamente se lo pasó a un matraz por medio de tres porciones de metanol anhidro y se lo llevó a un litro.

Número de Análisis	Nombre común	NaOH utilizado		CH <sub>3</sub> CO		NaOH utilizado		CH <sub>3</sub> CO	
		cm <sup>3</sup>	g	%	g	cm <sup>3</sup>	%	g	%
1)	Quebracho blanco	3,05	0,02623	2,84	0,03311	3,85	0,03096	3,58	2,18
2)	Cebil colorado (durámen)	2,35	0,02021	2,04	0,02236	3,20	0,01892	2,76	2,46
3)	Cebil colorado (albura)	3,25	0,02795	2,98	0,01935	3,60	0,02752	3,30	2,20
4)	Sauce llorón	1,85	0,01591	1,83	0,01849	2,20	0,00817	1,75	2,30
5)	Brea	2,10	0,01806	1,99	0,01763	2,60	0,02537	2,30	2,79
6)	Sombra de toro	1,25	0,01075	1,22	0,01849	2,25	0,01548	2,20	2,90
7)	Cebil colorado (durámen)	2,15	0,01849	1,95	0,01548	3,20	0,02752	2,90	1,75
8)	Canelo	0,95	0,00817	0,92	0,01548	1,80	0,01548	1,75	2,30
9)	Sauce llorón	2,05	0,01763	2,00	0,02021	2,35	0,02021	2,30	2,79
10)	Eucalipto No1	2,15	0,01849	2,01	0,02537	2,95	0,02537	2,79	

12)	Jarilla	1,10	0,00946	0,99	2,30	0,01978	2,05
13)	Laurel negro	3,25	0,02795	3,00	4,15	0,03569	3,78
14)	Quebracho colorado	3,70	0,03182	3,01	4,20	0,03612	3,41
15)	Tintitao	3,20	0,02752	2,93	4,00	0,03440	3,71
16)	Lenga	2,25	0,01935	2,08	3,25	0,02795	3,01
17)	Cebil colorado (durámen)	2,00	0,01720	1,72	2,30	0,01978	1,99
18)	Sauco	1,05	0,00903	0,97	1,95	0,01677	1,81
19)	Laurel negro	1,95	0,01677	1,82	3,15	0,02709	2,93
20)	Chañar	1,25	0,01075	1,12	2,30	0,01978	2,07
21)	Pino Paraná	1,30	0,01118	1,04	1,65	0,01419	1,33
22)	Palma blanca (cogollo)	2,20	0,01892	2,00	2,95	0,02537	2,68
23)	Palma colorada	2,10	0,01806	1,90	2,60	0,02236	2,35
24)	Pino Paraná	1,05	0,00903	0,95	1,85	0,01591	1,67
25)	Palma negra	2,25	0,01935	2,02	2,75	0,02365	2,47

26)	Pino Paraná	1,20	0,01032	1,09	1,70	0,01462	1,54
27)	Maniú hembra N°5	1,05	0,00903	1,01	1,65	0,01419	1,59
28)	Palma negra	2,20	0,01892	1,98	3,20	0,02752	2,88
29)	Maniú macho N°8	0,85	0,00731	0,81	1,35	0,01161	1,29
30)	Alamo Mussolini madera tens.(4)	2,05	0,01763	1,90	2,55	0,02193	2,36
31)	Alamo Mussolini madera normal	2,15	0,01849	2,04	2,90	0,02494	2,76
32)	Algarrobo blanco	2,10	0,01806	1,99	3,05	0,02623	2,89
33)	Palo borracho Flor blanca	1,00	0,00860	0,94	1,70	0,01462	1,59
34)	Ciprés N°3	1,00	0,00860	0,91	1,20	0,01032	1,10
35)	Nire	1,50	0,01290	1,37	2,55	0,02193	2,33
36)	Palma colorada	2,20	0,01892	2,01	2,80	0,02408	2,56
37)	Eucalipto N° 2	2,85	0,02451	2,66	3,35	0,02881	3,13

Número de Análisis	Nombre común	Determinación con muestra húmeda				Determinación con muestra seca			
		NaOH utilizado		CH <sub>3</sub> CO	%	NaOH utilizado		CH <sub>3</sub> CO	%
		cm <sup>3</sup>	g	cm <sup>3</sup>		g			
38)	Ciprés N°4	0,35	0,00301	0,30	0,45	0,00387	0,39		
39)	Alerce N°2	0,60	0,00516	0,54	1,20	0,01032	1,08		
40)	Lenga	3,25	0,02795	2,94	3,95	0,03397	3,58		
41)	Cebill moro (albura)	3,75	0,03225	3,21	4,55	0,03913	3,89		
42)	Horco cebill	3,70	0,03182	3,24	4,50	0,03870	3,94		
43)	Pino N°1	0,61	0,00525	0,57	0,90	0,00774	0,85		
44)	Pino Paraná	0,95	0,00817	0,91	1,40	0,01204	1,35		
45)	Pino N°2	0,80	0,00688	0,76	1,55	0,01333	1,47		
46)	Ciprés calvo	0,90	0,00774	0,85	1,30	0,01118	1,23		

Las pesadas de 1,000 g se efectuaron simultáneamente para todos los métodos. Por lo tanto la humedad es la misma en los tres. Las determinaciones hechas sobre muestra seca se llevaron a cabo sometiendo cada gramo, previamente pesado, a la acción de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Número de Análisis	Número de Muestra (1)	Nombre común	Humedad madera		Extracto	% de Acetilo (5)		Densidad (4)	Clase
			Bruta	Extraída		Muestra con equi-librio higroscópico o/el aire	Muestra seca con P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		
(1)	46	Quebracho blanco	10,51	10,58	3,27	a) 1,90 b) 3,44 o) 2,84	b) 3,77 o) 3,58	0,850	Letifoliada
(2)	3	Cebil colorado dur.	8,9	11,1	10,05	a) 1,26 b) 2,52 o) 2,04	b) 2,82 o) 2,76	0,980	Letifoliada
(3)	12	Cebil colorado alb.	9,7	13,1	7,2	a) 1,88 b) 3,21 o) 2,98	b) 3,35 o) 3,30	0,980	Letifoliada
(4)	4	Sauce llo - rón	9,6	14,9	1,6	a) 1,39 b) 2,03 o) 1,83	b) 2,28 o) 2,18	0,490	Letifoliada
(5)	7	Brea	9,4	13,9	5,0	a) 1,18 b) 2,08 o) 1,99	b) 2,51 o) 2,46	0,695	Letifoliada
(6)	13	Sombra de toro	9,3	14,51	2,5	a) 1,02 b) 1,96 o) 1,22	b) 2,30 o) 2,20	0,754	0,832 Letifoliada

(7)	21	Cebill oolo rado dur.	9,3	14,12	9,3	a) 1,22 b) 2,74 o) 1,95	b) 2,95 o) 2,90	0,980	Latifoliada
(8)	24	Canelo	9,6	13,65	2,1	a) 0,84 b) 1,36 o) 0,92	b) 1,70 o) 1,75	0,600 (6)	Latifoliada
(9)	36	Sauce llo- rón	9,9	14,13	2,13	a) 1,07 b) 2,20 o) 2,00	b) 2,49 o) 2,30	0,490	Latifoliada
(10)	(2)	Eucalipto N° 1	10,1	11,54	2,62	a) 1,27 b) 2,60 o) 2,01	b) 2,74 o) 2,79	0,625	Latifoliada
(11)	60	Palma blan- ca cogollo	7,78	8,26	4,48	a) 1,59 b) 3,31 o) 2,99	b) 3,53 o) 3,49	0,910	Latifoliada
(12)	48	Jarilla	12,37	8,15	8,82	a) 0,93 b) 1,85 o) 0,99	b) 2,01 o) 2,05	0,600 (6)	Latifoliada
(13)	20	Laurel ne- gro	8,57	9,14	2,83	a) 1,95 b) 3,61 o) 3,00	b) 3,88 o) 3,78	0,520	Latifoliada

(14)	21	Quebracho colorado	10,58	8,80	15,23	a) 1,91 b) 3,26 o) 3,01	b) 3,50 o) 3,41	1,250	Latifoliada
(15)	54	Tintitaco	10,01	9,35	2,13	a) 1,71 b) 3,51 o) 2,93	b) 3,76 o) 3,71	0,805	Latifoliada
(16)	72	Lenga	9,38	10,29	3,43	a) 1,71 b) 2,91 o) 2,08	b) 3,01 o) 3,01	0,537 a 0,590	Latifoliada
(17)	24	Cebill colorado dura	8,64	7,29	7,06	a) 0,94 b) 1,90 o) 1,72	b) 2,06 o) 1,99	0,980	Latifoliada
(18)	2	Sauco	9,75	9,42	1,95	a) 0,83 b) 1,62 o) 0,97	b) 1,95 o) 1,81	0,200 (6)	Latifoliada
(19)	8	Laurel negro	8,50	10,30	2,32	a) 1,59 b) 2,99 o) 1,82	b) 3,23 o) 2,95	0,520	Latifoliada
(20)	53	Chañar	9,45	8,34	3,95	a) 0,90 b) 1,80 o) 1,12	b) 2,20 o) 2,07	0,585	Latifoliada

(21)	39	Pino Parana	10,32	8,87	14,47	a) 0,68 b) 1,13 o) 1,04	b) 1,45 o) 1,33	0,420 a 0,500	Conifera
(22)	59	Palma blanda de oco.	7,56	11,10	6,03	a) 0,81 b) 2,32 o) 2,00	b) 2,72 o) 2,68	0,910	Latifoliada
(23)	64	Palma oolona ruda	7,58	10,68	5,84	a) 1,26 b) 2,13 o) 1,90	b) 2,58 o) 2,35	1,067	Latifoliada
(24)	28	Pino Parana	9,83	13,30	8,65	a) 0,86 b) 1,40 o) 0,95	b) 1,67 o) 1,67	0,420 a 0,500	Conifera
(25)	65	Palma negra	10,53	11,83	7,64	a) 1,12 b) 2,34 o) 2,02	b) 2,52 o) 2,47	0,700 (6)	Latifoliada
(26)	26	Pino Parana	9,88	14,02	8,93	a) 0,61 b) 1,27 o) 1,09	b) 1,45 o) 1,54	0,420 a 0,500	Conifera
(27)	(3)	Maniá bra N°5	10,35	13,7	1,15	a) 0,86 b) 1,34 o) 1,01	b) 1,73 o) 1,59	0,562	Conifera

(28)	66	Palma negra	8,79	10,25	6,04	a) 0,99 b) 2,34 o) 1,98	b) 2,92 o) 2,88	0,700 (6)	Latifoliada
(29)	(3)	Maní moho N°8	9,97	11,18	1,57	a) 0,81 b) 0,95 o) 0,81	b) 1,23 o) 1,29	0,520	Latifoliada
(30)	(2)	Alamo Musso lino madera de tensión	9,08	9,46	2,40	a) 1,01 b) 2,13 o) 1,90	b) 2,22 o) 2,36	0,560	Latifoliada
(31)	(2)	Alamo Musso lino madera normal	9,25	11,92	2,50	a) 1,19 b) 2,42 o) 2,04	b) 2,80 o) 2,76	0,560	Latifoliada
(32)	51	Algarrobo blanco	10,1	14,33	5,4	a) 1,18 b) 2,42 o) 1,99	b) 2,94 a) 2,89	0,809	Latifoliada
(33)	44	Palo borra- oho flor bl.	10,4	10,03	1,61	a) 0,70 b) 1,36 o) 0,94	b) 1,55 o) 1,59	0,228	Latifoliada
(34)	(3)	Ciprés N° 3	9,85	10,13	4,0	a) 0,78 b) 1,05 o) 0,91	b) 1,28 o) 1,10	0,495	Conifera

(35)	43	Ñire	10,07	10,01	4,36	a) 1,18 b) 2,28 o) 1,37	b) 2,60 o) 2,33	0,570 a 0,620	Latifoliada
(36)	63	Palma ooloreda	8,11	10,61	4,67	a) 1,23 b) 2,47 o) 2,01	b) 2,62 o) 2,56	1,067	Latifoliada
(37)	(2)	Eualip-to Nº2	8,5	10,54	2,65	a) 1,91 b) 2,85 o) 2,66	b) 3,04 o) 3,13	0,625	Latifoliada
(38)	(3)	Ciprés Nº 4	9,05	10,99	10,23	a) 0,30 b) 0,34 o) 0,30	b) 0,43 o) 0,39	0,420 (6)	Bonifera
(39)	(3)	Aleroe Nº 2	9,4	11,22	6,49	a) 0,58 b) 0,77 o) 0,54	b) 1,17 o) 1,08	0,490	Confifera
(40)	38	Lenga	8,87	8,74	3,7	a) 1,81 b) 3,36 o) 2,94	b) 3,68 o) 3,58	0,590	Latifoliada
(41)	11	Obbil mo ro alb..	8,8	7,14	7,57	a) 2,35 b) 3,89 o) 3,21	b) 4,02 o) 3,89	0,950	Latifoliada

(42)	78	Horro ce bil	12,49	11,57	9,78	a) 1,48 b) 3,86 c) 3,24	b) 3,99 o) 3,94	0,978	Latifoliada
(43)	(3)	Pino N°1	9,90	10,98	1,65	a) 0,42 b) 0,67 o) 0,57	b) 0,90 o) 0,85		Conifera
(44)	(3)	Pino Pa-raná	9,23	9,41	0,83	a) 0,72 b) 1,30 o) 0,91	b) 1,49 o) 1,35	0,420 a 0,500	Conifera
(45)	(3)	Pino N°2	10,09	10,39	4,66	a) 0,80 b) 1,33 o) 0,76	b) 1,52 o) 1,47		Conifera
(46)	(3)	Ciprés oalvo	11,40	14,22	2,99	a) 0,66 b) 1,14 o) 0,85	b) 1,19 o) 1,23		Conifera

- (1) Número de orden con que figuran cada muestra en la xiloteoa del herbario de la Dirección de Investigaciones Forestales.
- (2) Muestra facilitada por la técnica de la citada Repartición Ing. Agr. H.M. Valente.
- (3) Muestra facilitada por el tesista de INTI Sr. Lic. E. Fiaño.
- (4) Datos obtenidos del libro del In. Agr. L.A. Tortorelli (40).
- (5) Expresado de acuerdo con la Escuela Francesa en 100 partes de madera bruta anhidra (es decir aserrín extraído + extracto).
- (6) Dato proporcionado por técnicos de la Dirección de Investigaciones Forestales.

## CONCLUSIONES

- 1) Se comparan las técnicas, de Freudenberg y Harder (citado por la bibliografía francesa y la de Whistler y Jeanes incluida en la bibliografía americana) métodos ácido y alcalino respectivamente, para utilizarlos en la determinación de grupos acetilos en maderas indígenas y exóticas cultivadas en nuestro medio. Se estudió además la posibilidad de modificar el primero, utilizando  $\text{SO}_4\text{H}_2$  dil. en etanol, en lugar de ác. p-toluensulfónico.
- 2) Las condiciones de trabajo resultan más accesibles con el método ácido, por no ser tan indispensables las condiciones anhidras como en el alcalino.
- 3) El empleo de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  en medio alcohólico tiene las mismas desventajas que la técnica citada por Schorger (26), quién utiliza  $\text{SO}_4\text{H}_2$  dil. en agua 2,5 % y como éste ocasiona también resultados no reproducibles.
- 4) Con las tres técnicas indicadas se determinó el contenido de 46 muestras de maderas de ejemplares desarrollados en nuestro país, de las cuales (39) corresponden a especies indígenas y las 7 restantes a especies exóticas cultivadas en nuestro país.
- 5) El contenido de  $\text{CH}_3\text{CO}$ - varía dentro de los siguientes límites para las muestras de coníferas 0,39 (N° 38 Ciprés N° 4) y 1,73 (N° 27 Maniú hembra N° 5) y para las de latifoliadas: 1.59 (N° 34 Palo borracho) y 4,02 % (N° 41 Cebil moro).
- 6) Los valores hallados para las coníferas indígenas son similares a los guarismos que figuran en bibliografía para coníferas que crecen en otras regiones de la tierra. En cambio los valores correspondientes a las latifoliadas indígenas y cultivadas en nuestro suelo die-

ron % inferiores a especies de otras zonas correspondientes a esa clase.

- 7) De acuerdo con la cantidad de acetilos las coníferas consumen menos NaOH que las latifoliadas durante el tratamiento de la madera para hacer pulpa para papel. En cuanto a las últimas, sólo serían aptas para esta industria aquellas que registren bajo tenor de acetilo.

BIBLIOGRAFIA

- 1) CLARKE, S.A., The Chemistry of Wood. Commonwealth of Australia . Trade Circular N° 28 (1947).
- 2) VALENTE, H.M., Especies Subtropicales Latifoliadas. Asociación Fabricantes de Papel. Año 2 N° 22. Buenos Aires. (1955).
- 3) JERMYN, M.A., Moderne Methoden der Pflanzenanalyse Vol. 2. 1° Ed. Berlin: K. Paech and M. Tracey Pág. 197 (1955).
- 4) WISE, L.E., Que es la Celulosa de la Madera. Tappi (sept.) Pág. 14A. N.York. (1958).
- 5) PAYEN, A., Compl. rend. 66:456. París. (1861).
- 6) WISE, L.E., and JAHN, R.C., Wood Chemistry Vol. 2. 2° Ed. pág. 1240. New York: Reinhold Publishing Corporation (1952).
- 7) SCHULZE, F., Ber. 24:2277 (1891).
- 8) SCHMIDT, E. and TANG, Y.C., Cellulose-chemi 12:201 (1931).
- 9) VAN BECHUM, W.G. and RITTER, G.J., Paper Trade J. 104 N°19:49 (1937).
- 10) BINGER, P. and NORMAN, A.G., Tappi 40:755 (1957).
- 11) JABBAR MIAN, A. and TIMELL, T.E., Can. J. Chem 38 (1960).
- 12) TIMELL, T.E., Glaudemans, C.P.J. and GILLHAM, J.K., Pulp and Paper Magazine of Canadá (oct.) pág. 242 (1958)
- 13) TIMELL, T.E., Journal of the American Chemical Society 81:4989. (1959)
- 14) TIMELL, T.E., Tappi 40:568 (1957).
- 15) RITTER, G.J. and KURTH, E.F., Ind. Eng. Chem. 25:1250 (1933)
- 15) MITCHELL, R.L. and ROGERS, S.C. and RITTER, G.J., Ind. Eng. Chem. 40:1528 (1948).
- 16) MITCHELL, R.L. and RITTER, G.J., J. Amer. Chem. Soc. 62:1958 (1940).
- 17) SCHWALBE, C.G. and BECKER, E.Z., Angew Chem. 33:14. (1920).
- 17) RITTER, G.T. and FLECK, L.C., Ind. Eng. Chem. 18:608. (1926).

- 18) TIMELL, T.E., Svensk Papperstidn 60:20, 762. (1957).
- 19) TIMELL, T.E., Journal of the American Chemical Society 82:5211. (1961)
- 20) SARKOV, V.I., KIUBINA, N.I. and SOLOV' EVA YU P., Zhur Priklad Khim 33  
N°11 2571-5. (1960).
- 21) SEN GUPTA, A.B., REY, A. and MAC MILLAN, W.G., J.Sci. and Ind. Research  
19 B N°7:249-52, India. (1960).
- 22) BOUVENG, H.O. GAREGG, P.J., and LINDBERG Bengt., Acta Chem. Scand. 14 N°  
3:742-8. (1960).
- 23) WENZEL, F., Monatsh 18:659. (1897).
- 23) PERKIN, A.G., J. Chem. Soc. 87:107. (1905).
- 25) SUDBOROUGH, J.J. and THOMAS, W.J., J. Chem. Soc. 87:1752. (1905)
- 26) SHORGER, A.W., L. Ind. Eng. Chem. 9:556, 561. (1917).
- 27) KLASON, P., Ing Veternskapsakad Handl N°13. (1922).
- 28) KLINGSTED, F.W., Finnish Paper and Timber J. 19:613, 648. (1937)  
20:104
- 29) PREGEL, F. and SOLTYS, A., Mikrochemie 7:1 (1929).
- 30) ELEK, A. and HAARTE, R.A., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 8:267. (1936).
- 31) CLARK, E.P., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 8:487 (1936)  
9:539 (1937)
- 32) HESS, K. WELTZIER, W. and MESSMER, E., Ann 435:65. (1924).
- 33) WELTZIER, W. and SINGER, R., Ann 443:71. (1925).
- 34) FREUDENBERG, K. and HARDER, M., Ann 433:230. (1923)
- 35) WHISTLER, R.L. and JEANES, A., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 15:317. (1943).
- 36) CRAMER, R.B. GARDNER, T.S., and PURVES, C.B., Ind. Eng. Chem. Anal. 15:319.  
(1943).
- 37) SAVARD, J., BESSON, A. et MORIZE, S., Analyse Chimique des Bois Tropi-  
caux, Vol. 1 Publication N°16 du Centre Technique Fores-  
tier Tropical:100, Paris. (1954).
- 38) W. KLAUDITZ HOLZFORZCHUNG 11:2 Págs. 47-55. (1957).

39) RAGONESA, A.E., Bosques Naturales y Artificiales Argentinos Revista Mirador N°8, diciembre (1960).

40) TORTORELLI, L.A., Maderas y Bosques Argentinos, Buenos Aires (1956).

*Adolfo S. ...*

*...*