

## Tesis de Posgrado

# Contribución a la industrialización de la lignina

Mondelli, Alexis R.

1943

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

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en [digital.bl.fcen.uba.ar](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:**

Mondelli, Alexis R.. (1943). Contribución a la industrialización de la lignina. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0354\\_Mondelli.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0354_Mondelli.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Mondelli, Alexis R.. "Contribución a la industrialización de la lignina". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1943.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0354\\_Mondelli.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0354_Mondelli.pdf)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

Primos Aires, Diciembre 20/1943  
Presentada en la fecha. Conste.

*E. H. H. H.*



SECRETARIA

Primos Aires, Diciembre 20/1943

Para a la Comisión examinadora  
Grupo 22 la presente tesis del egresado Alexis  
R. Mondelli, a los efectos del Art. 349 del Decreto.

*Rafael Ayerza*

RAFAEL AYERZA  
INTERVENTOR DELEGADO

Tesis: 354

*Teodoro S. S. S. S.*

TEODORO S. S. S. S.  
SECRETARIO

Primos Aires, Diciembre 22/1943  
Los miembros de la Comisión examina-  
dora respectiva, han considerado la presente tesis  
y resulten aceptarla

*M. J. S.*     *J. J. J.*     *A. B.*     *M. S.*  
*D. J. S.*     *J. J. J.*     *A. B.*     *M. S.*  
*J. J. J.*

U N I V E R S I D A D D E B U E N O S A I R E S

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FISICAS Y NATURALES

---



CONTRIBUCION A LA INDUSTRIA-  
LIZACION DE LA LIGNINA

TESIS PARA OPTAR AL TITULO DE  
DOCTOR EN QUIMICA.

...

por

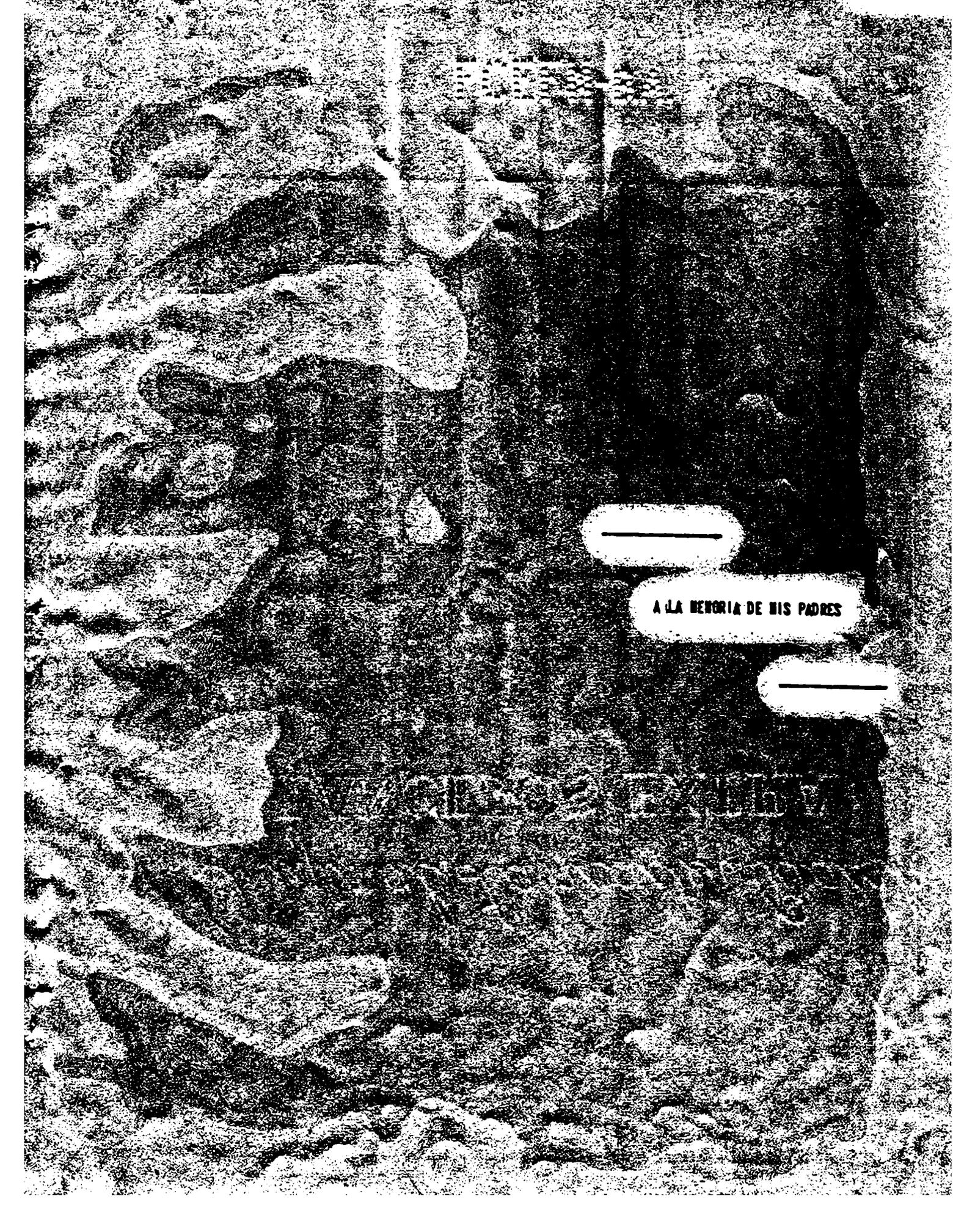
ALEXIS R. MONDELLI

...

Buenos Aires

1 9 4 3

*Tesis  
3/5/43  
4/1*



A LA MEMORIA DE MIS PADRES

AGRADEZCO AL DR. VENTURA MORERA  
LA DIRECCION DE ESTE TRABAJO.

## C A P I T U L O -I-

### APLICACIONES INDUSTRIALES DE LA LIGNINA

El hecho de tratarse de un producto industrial secundario (pulpa de papel al sulfito, celulosa química, aserrín de quebracho agotado, residuos de agricultura tales como, paja, cáscara de cereales, sarmientos de vid, etc.) hace que los productos elaborados a base de lignina resulten de bajo costo.

Entre las principales aplicaciones de la lignina se encuentran:

- a) preparación de ésteres de la lignina;
- b) preparación del Meadol;
- c) fabricación de plásticos.

#### a) ESTERES DE LA LIGNINA

Los ésteres de la lignina se conocen desde largo tiempo: ya en 1919

Pringsheim y Magnus (1) acetilaron la lignina.

Posteriormente otros autores Heuser y Aker-  
man (2) Fuch y Horn (3) Freudember (4) Brauns y Hibber (5)  
acetilaron diferentes tipos de lignina tales como "ligninas

de Willstätter" o bien la "lignina de Freudenberg".

Phillips (6) acetiló lignina alcalina de marlos de maiz.

Freudenberg y Hess (7) hizo reaccionar lignina con cloruro de toluensulfonilo.

Beckmann, Liesche y Lehmann (8) Lignina de paja de centeno benzoilada.

Marshall, Brauns y Hibber (9) acetilaron lignina alcalina de pino.

Brauns, Hibber y colaboradores (10) prepararon diversos productos acetilados y benzoilados, de lignina.

Algunos de estos ésteres son tan insolubles, como la lignina que les da origen, otros son solubles en diverso disolventes orgánicos.

En Octubre del presente año (1943) Lewis, Brauns y Buchanan publicaron un estudio (11) titulado: Ésteres de lignina con ácidos alifáticos mono y dibásicos.

En el curso de dicho trabajo obtuvieron una larga serie de ésteres de lignina procedentes de maderas duras, con diversos ácidos, alifáticos mono básicos desde el acético hasta el esteárico y también de ácidos dibásicos como el succínico adípico, subérico y azelaínico.

En general los penta esterres son formados

con ácidos inferiores, los tetraésteres con ácidos de peso molecular medio, los triésteres con ácidos de cadena larga como el palmítico y esteárico.

Todos estos ésteres de maderas duras, son solubles en acetona, cloroformo y acetato de etilo. La solubilidad en metanol, etanol y éter de petróleo disminuye cuanto más larga es la cadena del ácido.

Estos compuestos son preparados a partir del "Meadol" (que es lignina precipitada a partir de los líquidos negros procedentes de la manufactura de celulosa a la soda).

A continuación damos unastablas de las características más importantes de estos ésteres.

(Sigue cuadro)

CUADRO I  
SOLUBILIDAD DE LOS ESTERES DE LIGNINA ALCALINA PROCEDENTES  
DE MADERAS DURAS

Grupos aci- los	Meta- nol	Eta- nol	Ace- tona	Cloro- formo	Eter	Dio- xane	Ben- ceno	Eter de petróleo	Acetato de etilo
		Esteres de ácidos monobásicos.							
Acetilo	I	I	3	3	0	3	2	0	3
Propionilo	I	I	3	3	0	3	2	0	3
Butirilo	I	I	3	3	I	3	3	0	3
Isobutirilo	I	I	3	3	I	3	3	0	3
Valerianoilo	I	I	3	3	I	3	3	0	3
Isovalerianoilo	I	I	3	3	I	3	2	0	3
Caproilo	0	0	3	3	2	3	2	0	3
Isocaproilo	I	I	3	3	2	3	3	0	3
Heptoilo	0	0-I	3	3	2-3	3	3	0	3
Decanoilo	0-I	0	...	...	2-3	...	...	0-I	...
Undecanoilo	0	0	3	3	2	2-3	2-3	0-I	3
Lauroilo	0	0	3	...	2-3	3	3	I	3
Tridecanoilo	0	0	3	...	2	2-3	2-3	2-3	...
Miristoilo	0-I	0-I	3	3	3	3	3	2-3	3
Palmitoilo	I	I	...	...	3	3	3	...	3
Estearilo	0-I	0-I	3	...	3	3	3	3	3
Oleilo	...	...	3	...	3	3	3	2-3	...
		Esteres de ácidos alifáticos dibásicos.							
Succinilo	...	...	2	I	0	2	0	...	...
Adipílico	0-I	0	0-I	...	0	0-I	0	0	....
Adipílico II	0-I	0	2-3	...	0	2-3	0	...	...
Suberílico	0-I	0-I	I	0	0	2	0	0	...
Azelafínico	I	0-I	2	0-I	0	2	0	0	0-I
		Esteres de ácidos aromáticos.							
Ptafílico I	0	0	1-2	0-I	0	I-2	0	0	0
Ptafílico II	0	0	I-2	0	0	I-2	0	0	0
Benzofílico	0	0	2	3	0	3	2	0	I

0= insoluble; I=Inferior a 10%; 2= 10-50%; 3=más del 50%. (Muy soluble)

CUADRO II  
CARACTERISTICAS DE LOS ESTERES DE LOS ACIDOS ALIFATICOS  
MONOBASICOS PREPARADOS  
CON LIGNINA ALCALINA DE MADERAS DURAS

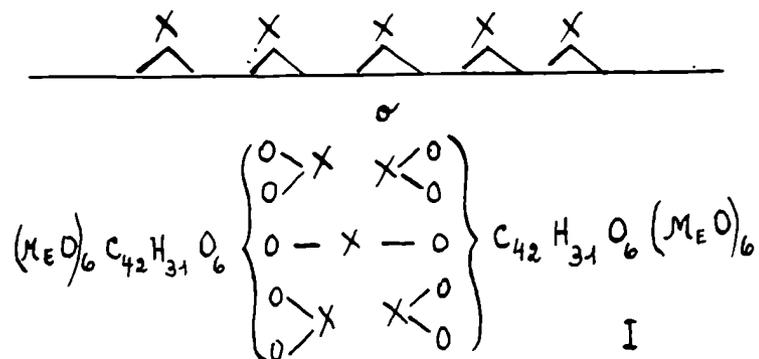
Grupos acilos	Nº de C. en el áci- do	Rendimien- to de es- ter puri- ficado. %	Metoxilos en el es- ter puri- ficado. %	Metoxi- los teó- ricos %	Punto de Fusión °C.
Acetilo	2	98	17,2	17,4	197-204
Propionilo	3	96	16,3	16,3	183-193
Butirilo	4	96	16,2	16,3	124-129
Isobutirilo	4	92	16,1	16,3	152-162
Valerianilo	5	94	15,2	15,6	140-165
Caproilo	6	96	14,1	13,8	135-140
Isovalerianilo	5	96	14,8	14,5	130-140
Isocaproilo	6	90	14,8	14,9	130-145
Heptoilo	7	89	14,3	14,2	120-135
Decanoilo	10	40	12,5	12,6	80-95
Undecanoilo	11	78	12,5	12,1	80-110
Lauroilo	12	54	11,6	11,5	60-85
Tridecanoilo	13	91	10,5	11,3 10,1	65-70
Miristoilo	14	64	11,2	10,9	100-108
Palmitoilo	15	46	11,4	11,8	90-105
Estearilo	16	56	11,4	11,2	140-150
Oleilo	16	60	8,5	8,5	130-140

## CUADRO III

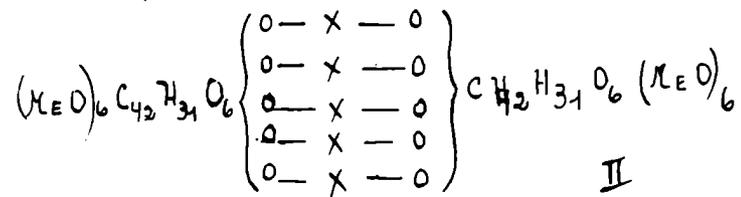
CARACTERISTICAS DE LOS ESTERES DE LOS ACIDOS ALIFATICOS DIBASICOS  
CON LIGNINAS DE MADERAS DURAS

Acil grupos	Nº de C. en el ácido	Rendimiento de ester purificado %	Metoxilos en el ester %	Metoxilos teóricos %	Puntos de Fusión ° C.
Succinilo	4	90	18,2	18,0	195-200
Adipilico	6	52	18,2	18,0	165-180
Suberailico	8	98	..	..	..
Azelafnico	9	68	16,6	16,6	165-180

Fórmulas estructurales de los esteres de los ácidos dibásicos según Luvis, Brauns, y Buchanan. (11)



(X = grupos acilos de ácidos dibásicos)



### Aplicaciones industriales de estos esteres.

El estudio de estos ésteres ha sido recientemente iniciado. El estearato de Meadol es un excelente lubricante moldeable para maderas plásticas, maderas hidrolizadas y otras semejantes.

Como este producto es también soluble en aceites secantes y semi-secantes puede ser así incorporado a tintas. Una solución de estearato de Meadol en aceite de linaza es mantecosa y consistente comparable con las soluciones de barnices en aceite secantes.

El suberato de Meadol también parece ser una excelente resina con algunas posibilidades en el campo de los materiales moldeables. También se ha tratado de reemplazar estos ésteres por el Meadol mismo pero la absorción de agua es mucho mayor especialmente cuando se reemplaza los ésteres de ácidos de cadena larga. Además su solubilidad y su punto de ebullición pueden sugerir otras muchas aplicaciones.

#### b) MEADOL PREPARACION Y PROPIEDADES

El "Meadol" nombre patentado por la Mead Corporation es una lignina comercial purificada y preparada por precipitación con  $\text{CO}_2$  en los líquidos sódicos denominados in-

dustrialmente "líquidos negros" obtenidos como producto secundario en la fabricación de celulosa.

Precipitado que contiene cerca del 30% de la materia orgánica total del líquido negro, es filtrado y secado en evaporadores y la soda es recuperada. El filtrado es disgregado y lavado con ácido sulfúrico diluido a continuación con agua y luego secado.

El "Meadol" tiene cerca del 21,5% de metoxilos, 8,5 % de grupos hidróxilos, calculados a partir del producto acetilado.

El "Meadol" es insoluble en agua y en ácidos minerales diluidos, soluble en alcalis minerales diluidos. En cambio es muy soluble en los disolventes orgánicos polares e insoluble en los disolventes no polares.

El "Meadol" tiene un límite definido de fusión y puede ser usado como un termoplástico y también como un agente para resinas termoreactivas (termofijas).

Es usado con éxito en las placas de los acumuladores.

Técnica de preparación: El líquido negro es evaporado hasta tener una densidad de 1,1 y contiene el total de sólidos de donde el 60% es materia orgánica y el resto soda.

Una porción de la lignina es precipitada de esta solución por pasaje de  $\text{CO}_2$  durante 8 horas, una presión de 5 libras apresura la precipitación. La solución tiene un pH de 8,5 a 8,6.

El "Meadol" separado por este procedimiento es un precipitado extremadamente fino, el cual coagula por calentamiento a  $90^\circ\text{C}$ . Es luego enfriado a  $40^\circ\text{C}$ . filtrado lavado y secado.

Es soluble en piridina, parcialmente soluble en dioxane, acetona y alcohol. Es insoluble o ligeramente soluble en éter y éter de petróleo. Es termoplástico y funde a  $230^\circ\text{C}$ .

#### Usos del "MEADOL"

Es esencialmente un material moldeable solo o mezclado con otro material fibroso, resulta económico mezclado con otros plásticos del tipo fenol-formaldehído en los cuales se puede adicionar hasta el 50%. En las resinas termorreactivos (termofijas) puede reemplazar a la mitad del fenol o el ácido cresílico, aunque el polvo moldeable que resulta es un poco inferior sobre todo en lo que respecta a la resistencia al agua.

c) PLASTICOS - ADHESIVOS - BARNICES - RESINAS

Como materia prima se emplea:

- a) Material ligno-celulosico. Utilizando directamente la madera o sustancias celulósicas ricas en lignina tales como paja de lino, avena, bagazo y otros materiales.
- b) Lignina aislada previamente por tratamientos alcalinos o sulfíticos de las fábricas de celulosa.

Una de las propiedades más importantes de la lignina es la de producir indistintamente materiales termoplásticos y termoreactivos (termofijos) características que presentan muy pocas sustancias.

Se atribuyen a los plásticos de lignina algunos defectos pues se dice que la lignina es un material pobre para plásticos, debido especialmente al inconveniente de absorber mucha agua, pero esto puede reducirse apreciablemente por el agregado de diversas sustancias tales como los ésteres de lignina con ácidos grasos especialmente los de cadenas largas.

Otro defecto reside en el color oscuro o negro de dichos plásticos que aunque puede reducirse un tanto

con el agregado de cargas blancas constituye de todos modos una limitación para los mismos.

El empleo de lignina para estos fines ha sido tratada en diversos artículos de conjunto como los publicados por: Jahn (12-13) Mac Carthy (14) y Ellis (15).

Numerosos autores observaron la formación de resinas al tratar la lignina con diversos reactivos.

Willstätter y Kalb (16) Al tratarla con ácido iodhídrico y fósforo.

Legeler (17) tratando madera con fenol y ácido clorhídrico.

Jonas (18) lignina con fenol.

Hübsch y Kárperti (19) fenol aserrín y un catalizador ácido.

Hatmuth (20) con fenol y lignina obtuvo materiales aptos para adhesivos y barnices

Notovny y Romieux (21) obtuvieron productos resinosos a partir de fenol, madera y celulosa.

Notovny y Kendall (22) trataron maderas con fenol, aldhidas y amoniaco.

Prentiss (23) maderas con fenol en medio alcalino con amoniaco y formaldehido.

Jones (24) usa cáscaras mani tratadas con fenol en presencia de un ácido, lo mismo obtuvo con cáscaras de avena y de

semilla de algodón.

Lowen y Benson (25) tratan pulpa de hemlock o de pino con fenol o cresol en presencia de ácido clorhídrico.

Sherrard y Beglinger (26) fenol aserrín de madera y un catalizador ácido.

Lauter (28) aserrín de madera y una aldehida (formaldehida o acetaldehida).

Ushakov y Freidberg (29) aserrín de abedul o pino con fenol y formaldehido.

Köning (30) maderas con alcalis diluidos y amoníaco.

Stein (31) prepara resinas condensando nitro y acetil derivados de la celulosa con fenoles y aldehidas.

Griessbach y Koch (32) ésteres minerales de diversos alcoholes con madera.

Glaessen (33) obtiene resinas sintéticas con diversos materiales y fenol.

Bailly (34) el material previa maceración con bisulfito es polimerizado con aldehidas en medio alcalino o ácido.

Berl y Biebesheimer (35) obtienen resinas tratando algodón con alcalis a presión y luego hidrogenando.

Helferich y Koester (36) celulosa o almidón con trifenil-clorometano.

Jaeger y Witzel (37) preparan compuestos útiles para curtir tratando celulosa con anhídrido ptálico, aldeidas y residuos de hidrocarburos aromáticos con sulfúrico como catalizador.

Scott (38) disuelve en amoníaco y ~~se~~ trata con formaldehído.

Losev y colaboradores (39) condensan lignina alcalina con furfural y soda como catalizador.

Fuchs y Walter (40) fenol lignina y glicol

Phillips y Weihe (27) prepararon resinas condensando lignina con furfural y con las aminas aromáticas siguientes: anilina, o-toluidina, p-toluidina, cimidina, o-nitranilina, p-nitralinina, dimetilamina, m-toluilendiamina, bencidina, alfa-naftilamina.

Estudiando las condiciones, óptimas para la preparación de estas resinas. A título informativo indicamos dos ejemplos de la elaboración de este tipo de resinas.

Condensación con aminas aromáticas. Anilina: 2 partes de lignina y 1 parte de anilina son calentadas a 150°C., por una hora obteniendo una resina oscura y quebradiza y luego se agrega a la mezcla ClH.

Condensación con aldeidas. Furfural. 3 partes de lignina 5 partes de furfural y 1 parte de ClH concentrado se calienta

a 80°C. una hora produciéndose una resina dura, negra y lustrosa.

También pueden usarse alcalis como catalizador aunque en general requieren altas presiones.

#### Cuadro -IV-

##### Experiencias de Phillis y Weihe

Apariencias de las resinas de lignina cuando son aplicadas como barnices a madera roble claro.

<u>R e s i n a</u>	<u>Aspecto de la madera a la - cual se le ha aplicado un re- vestimiento de resina al 10% en solución 1:1 etanol bence- ne.</u>
Lignina-anilina	Marrón - rojiza
Lignina-otoluidina	Marrón- claro
Lignina-p-toluidina	Marrón - oscuro
Lignina-o-nitralinina	Caoba
Lignina-dimetilamina	Marrón- oscuro
Lignina-m-toluidendiamina	Marrón - claro
Lignina-benzoidina	Amarillento
Lignina-alfa-naftilamina	Rojizo
Lignina-furtural+CO <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> como ca- talizador	Caoba
Lignina-furtural+piridina como catalizador	Marrón suave
Lignina-furtural+CaO como cata- lizador	Marrón.

### MANUFACTURA DE PLASTICOS DE LIGNINA (41)

La lignina presente en la madera alcanza por lo general un promedio del 25% pudiendo elaborarse con ella plásticos de bajo costo.

Puede usarse madera desmenjada, aserrín paja de trigo, bagazo y otros materiales ligno-celulósicos. Estos son por lo general hidrilizados parcialmente por un tratamiento que consiste en empaparlos con ácidos diluidos, o tratarlos con agua caliente o vapor de agua.

El punto de ablandamiento se baja con plastificantes tales como la anilina.

El material es reducido a un estado de fina división por molienda o más cómodamente en una cámara de explosión. En esta operación se emplea presión de vapor de 800 a 1200 libras por pulgada cuadrada y temperatura de 260°C.

El producto es entonces cernido y mezclado con agua para formar una pasta y se le pueden agregar resinas lubricantes y cargas si es necesario, tales como goma-furfural, anilina, fenol, formaldehído, bencil-celulosa u otros plásticos.

En otros casos el resto de madera presente

sirve como buena carga natural. El plástico terminado es oscuro y lustroso y se le pueden agregar pigmentos. La masa plástica es entonces prensada en varillas, tubos u otras formas, o puede ser secado, cortado o transformado en planchas. La presión máxima es de 2500 libras por pulgada cuadrada y temperatura de 280°C.

## PLASTICOS A BASE DE BAGAZO

La enorme importancia que ha adquirido en estos últimos años la industria de los plásticos ha obligado a los investigadores a dirigirse a este residuo industrial como fuente económica. A este respecto, transcribimos los conceptos más interesantes de un artículo de conjunto sobre el tema publicado por Cross (42).

Los primeros estudios sobre esta aplicación fueron realizados por E.H. Symser (43) quien patentó los procedimientos. A continuación citamos un ejemplo dado por dicho autor para la fabricación de estos plásticos

Seis libras de bagazo bien desmenuzado, dos libras de hidróxido de sodio y 3,78 litros de agua se colocan en un autoclave y se calienta la mezcla durante 3-4 horas a una presión de 160 libras. Luego se lo mezcla con 3,5 libras de ácido sulfúrico disuelto en 11,3, hasta 15 litros de agua, se filtra y se lava bien. Se seca el producto a 80°C. y luego se lo muele. El polvo obtenido se lo mezcla con hidróxido de calcio, en proporción de alrededor del 10%, y se lo moldea a una temperatura de 150-160°C. bajo una presión de 3000 libras.

Los artículos, moldeados así obtenidos según el inventor, son duros, fuertes y de superficie pulida, y no son afectados por la humedad de la atmósfera.

En el laboratorio de Sub-Productos Agrícolas de Ames, Iowa, Estados Unidos los autores Avanosky y Clark (44) realizaron estudios sobre la aplicación de este producto obteniendo resinas buenas por diferentes procesos de digestión del bagazo tales como: digestión ácida, con anilina o con álcali y furfural.

Por el procedimiento ácido se trato el bagazo durante 30 minutos con ácido sulfúrico al 1% bajo una presión de 135 libras. Luego se filtro lavando y moliendo el producto obtenido. Este se mezcló con anilina y furfural en la proporción de 8% de cada uno, y se moldeó a una temperatura de 160°C. bajo una presión de 3500 libras, obteniendo un plástico de peso específica 1,42 dureza (escleroscopio de Shore) 85, adsorción de humedad 2,65 por ciento, y fuerza de flexión o modulo de ruptura, 6,400 libras por pulgada cuadrada.

El rendimiento por cien kilogramos de bagazo seco fué de 65 kilos. El producto fué denso, opaco, lustroso y uniforme en su estructura física.

En las digestiones con anilina se empleaba esta en varias proporciones y presiones de entre 90 y 190 libras y la duración de la digestión variaba entre 30 y 300 minutos. El producto obtenido es lavado, molido y moldeado con distintos reactivos como ser: furfural solo, furfural con anilina, o furfural con fenol.

La dureza de estos es la misma que los anteriores pero su peso específico es de 1,34, adsorción de humedad 1,25% y su fuerza de flexión 4,650 libras.

En las digestiones alcalinas de furfural y precipitación posterior con ácido, se tuvieron productos moldeables sin la necesidad de otros reactivos, dando plásticos de peso específico 1,41 dureza 81, adsorción de humedad 3,81 por ciento y fuerza de flexión 5,771 libras por término medio.

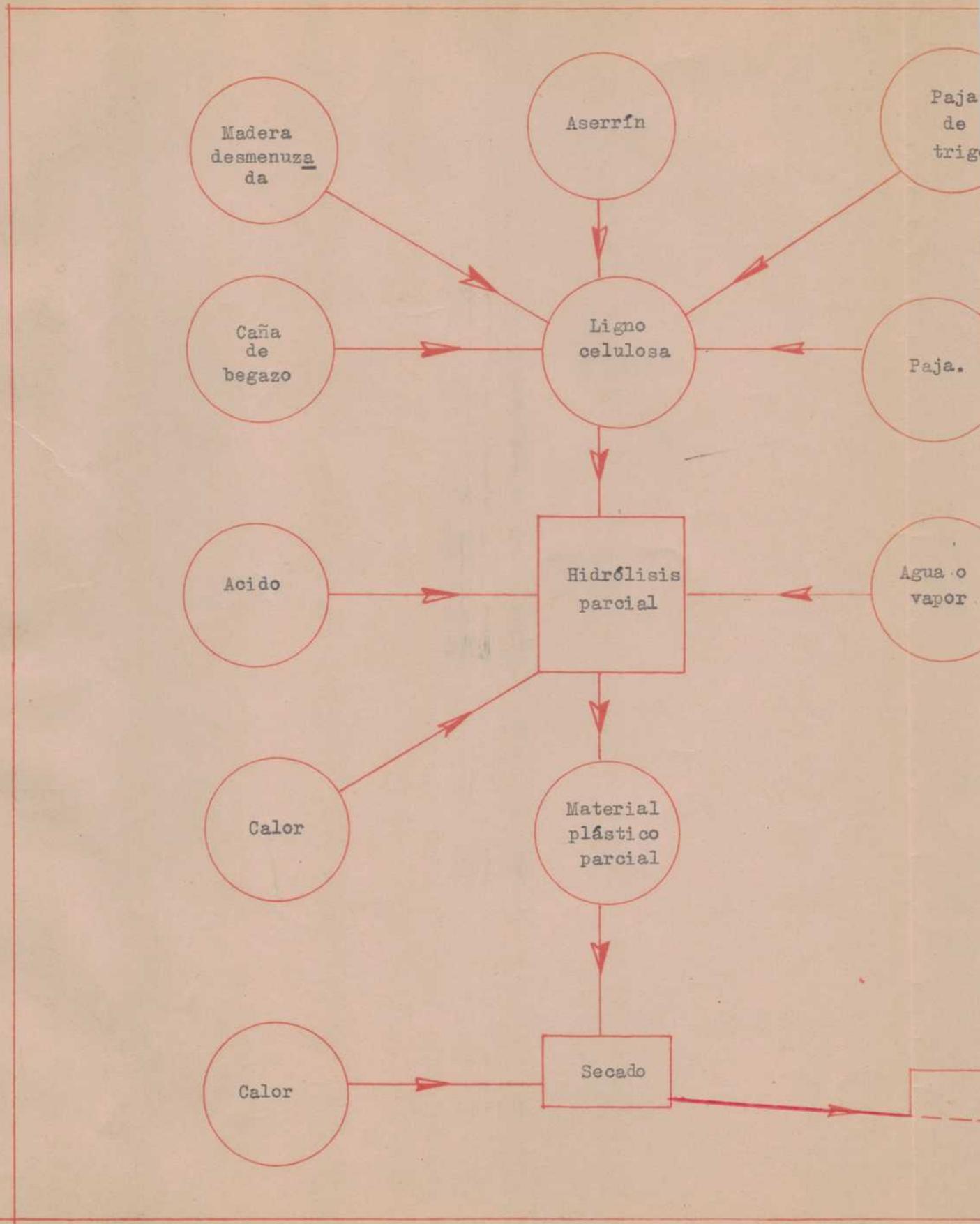
Las propiedades de los plásticos pueden ser variadas según las exigencias dentro de ciertos límites razonables alterando las proporciones de agua, bagazo y reactivos, el límite de estos plásticos es el color negro que siempre tienen aunque se puede cambiar algo por el agregado de pigmentos.

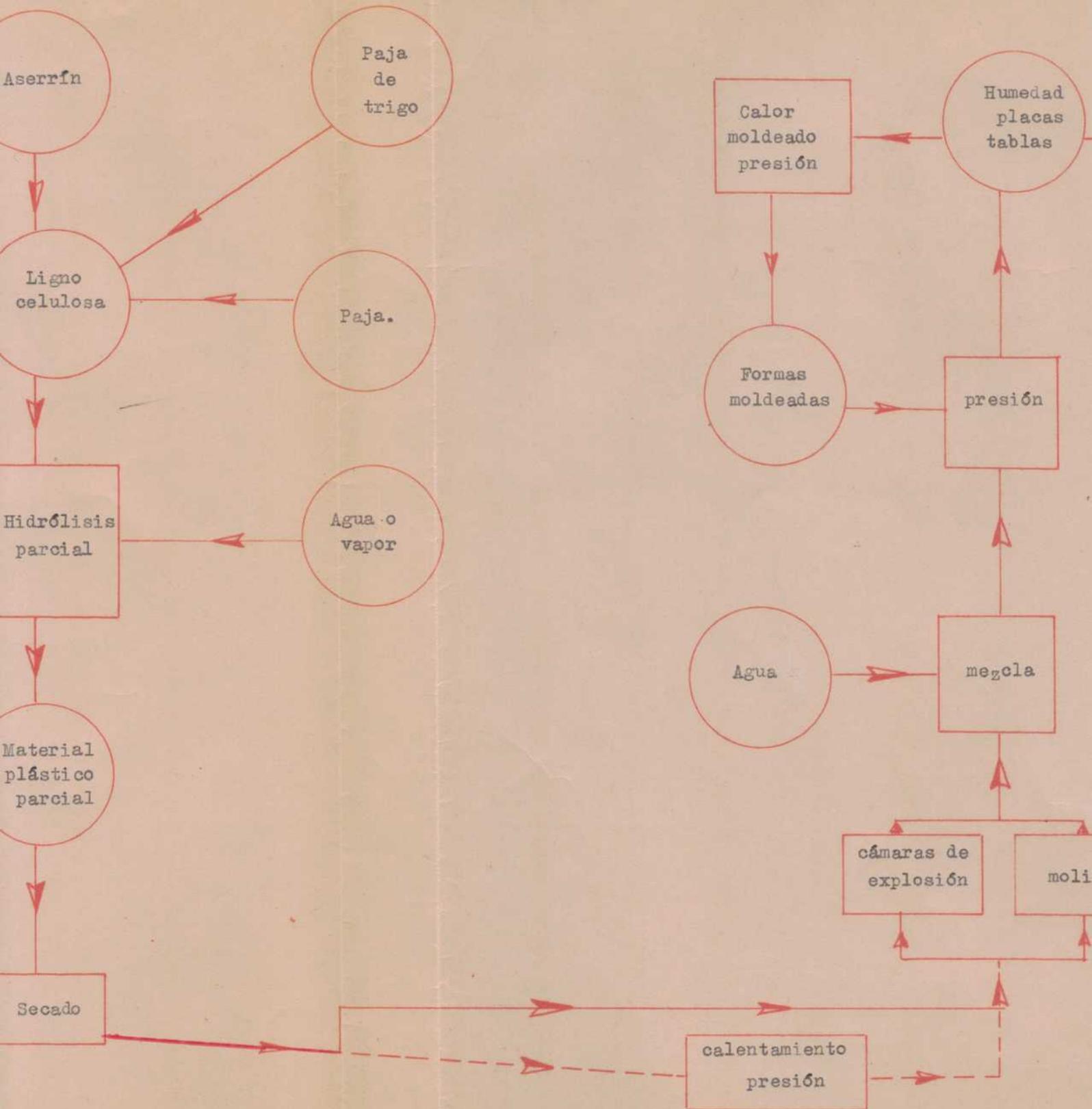
Otra resina sintética de bagazo es el plás-

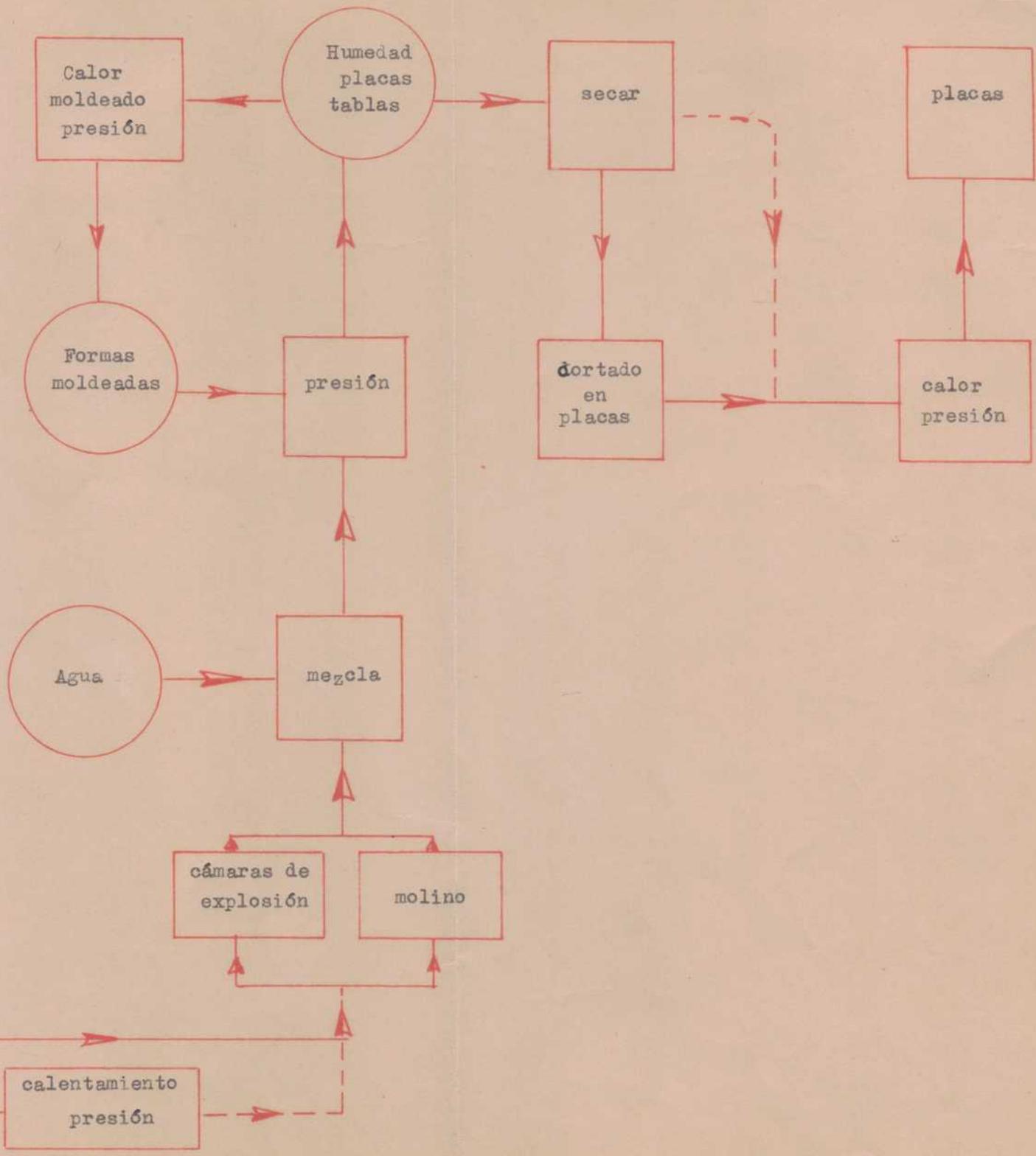
tico "Kanex" preparado por la Compañía Valentine Sugars, de Louisiana (45) cuyo procedimiento es el siguiente:

El material desmenuzado (con un contenido de humedad inferior al 7%) se trata en un autoclave con el 28% de su peso de anilina, empleando una presión de vapor de 100 libras, durante tres horas. La mezcla se agita durante la operación. Luego se filtra se lava con agua caliente se lo seca a 105°C. y se lo muele. Es producto se lo mezcla con furfural o con mezcla de furfural y anilina o fenol, y se lo moldea a temperaturas entre 94° y 182°C. bajo una presión de 3500 libras.

También en Cuba se han efectuado estudios sobre la aplicación de este importante material (46), cuya aplicación resultaría tan interesante de ensayar en nuestro país, que cuenta con tan abundante cantidad de bagazo.







Los rectángulos indican los aparatos u operaciones usadas durante cada etapa particular del proceso.

Los círculos indican los materiales básicos usados.

Las líneas de conexión punteadas los caminos opcionales a seguirse o bien procesos suplementarios.

Las líneas de puntos no han de ser usadas si hay otro proceso equivalente.

Las flechas indican la dirección del recorrido.

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

- (1) PRINGSHEIM y MAGNUS-Z. physiol. Chem., 105, 179 (1919).
- (2) HEUSER y ACKERMANN-Cellulosechem., 5, 13 (1929)
- (3) FUCH y HORN O., - Ber., 62, 2647 (1929).
- (4) FREUDENBERG, K. - "Tanin Cellulose, Lignin", p.136, Berlin.
- (5) BRAUNS, F. y HIBBERT, H. Can. J. Research 13B, 78 (1935)
- (6) PHILLIPS, M., J. - Am.Chem. Soc. 49, 2037 (1927).
- (7) FREUDENBERG, K., y HESS, H. - Ann., 448, 121 (1926).
- (8) BECKMANN, E., LIESCHE, O., y LEHMANN, F., Z. angew. Chem. 34, 285 (1921).
- (9) MARSHALL, BRAUNS y HIBBERT. Can. J. Research 12B, 780 (1935)
- (10) BRAUNS, F. HIBBERT H., y colaboradores, - Can. J. Research 13B, 78 (1935)
- (11) LEWIS H., BRAUNS E., y BUCHANANN, A. - Ind. Eng.Chem., Ind.Ed., 35, 1113 (1943).
- (12) JAHN, E. PAPER MILL - p.18, Junio 18, (1940).
- (13) JAHN, E. - News edition Am. Chem. Soc. 18, 993 (1940).
- (14) MAC CARTHY, J., - Pulp and Paper Mag of Can, 41, 601 (1940).
- (15) ELLIS C., - The chemisty of Synthietic Resuis, 1935.

- (16) Willtätter, R. y KALB, L. Ber. 55, 2637 (1922) C.A.17,  
982 (1923)
- (17) Legeler, E., Cellulosechem., 4,61, (1923).
- (18) JONAS, G., Z. - angew, Chem., 34, 289 (1921) C.A. 15,  
3663 (1921).
- (19) HUBSCH, G. y KARPATI, - French P. 643,766 (1927) Bri-  
tish P. 298,968. (1927).
- (20) HATMUTH, R., - German P. 326,705 (1919).
- (21) Notovny, E. y ROMIEUX J. - U.S.P. 1,721,315 July 16  
(1929) C.A. 23, 4357 (1929).
- (22) Notovny E., KENDALL, J. - U.S.P. 1,886,353, Nov.1,(1932).
- (23) PRENTISS W., - U.S.P. 1,892,409, Dec.27, (1932) C.A.27,  
2300 (1933).
- (24) JONES, L., - U.S.P. 1,917,038, July 4, (1933) C.A. 27,  
4640 (1933).
- (25) LOWEN, L. y BENSON, H. - Ind. Eng. Chem 26, 1273 (1934).
- (26) SHERRAD, C., y BEGLINGER, E., - U.S.P. 1,923,756, Aug.  
22 (1933).
- (27) PHILLIPS, M. y WEINE, H. - Ind. Eng. Chem. 23,286 (1931).
- (28) LAUTER, F., - U.S.P. - 1,697,248. Jan 1, (1929) C.A.23,  
1242, 1483 (1929)
- (29) USHAKOV, S. y FEIDBERG, E. - C.A. 29, 2257 (1935).

- (30) KONIG, J., British P. 8006 (1914).
- (31) STEIN, C., French P. 678,283 (1929) C.A. 24,3662 (1930)
- (32) GRIESSBACH, R., y KOCH, E. - German P. 525,089 (1928) C.  
A. 25, 4138 (1931).
- (33) GLAESSEN, C., - British P. 160, 482 (1919) C.A. 15,2355  
(1921).
- (34) BAILLY, F., - French P 768,051, (1934).
- (35) BERL, E., y BIEBESHEIMER, H., Ann. 504, 38 (1933)
- (36) Helferich, B. y KOESTER - H., - Ber., 57,587 (1924).
- (37) JAEGER, A., y WITZEL, H. - U.S.P. 1,941,475 Jan 2 (1934).
- (38) SCOTT, C., - U.S.P. 2,201,797, May 5 (1940).
- (39) LOSEV, C., Org., Chem. Ind. 4,620 (1937).
- (40) FUSHS, WALTER, M. J. - Am. Cem. Soc. 58, 673 (1936).
- (41) AUTOR ANONIMO - Modern Plastics 19,46 (1937).
- (42) CROSS, W., E., - Industria y Química, 5, 1 (1943).
- (43) Symse, F., H., - British P. 360,637 (1930) U.S.P.  
1,792,254 (1931).
- (44) Avánovsky, y CLARK - Inter. Sugar J., 43, 371 (1941)
- (45) WILCOX, O., W., - Sugar, 36, 20 y 28 (1941).
- (46) KRUSE, W. C., - Memoria de la decimocuarta conferencia  
anual. Asociación de los técnicos azucareros de  
Cuba, pág., 327 (1940).

## C A P I T U L O -II-

### HIPOTESIS SOBRE LA FORMULA DE LA LIGNINA

Según Grant (1), la estructura de la lignina no ha sido aún completamente establecida.

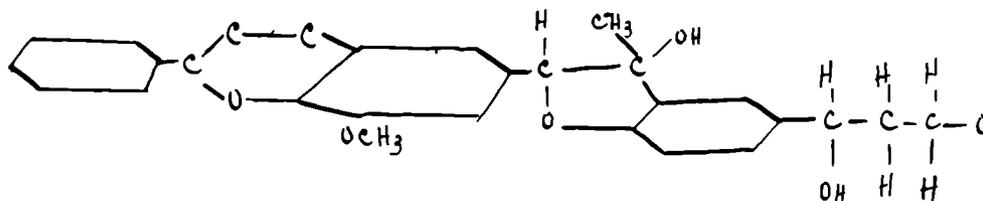
Se ha demostrado que la lignina tiene núcleos bencénico a los cuales está unida una cadena lateral de tres átomos de carbono. Tiene carácter fenólico y en la cadena lateral puede haber grupos carbonilos (CO) o aldehídicos (CHO) mientras que los grupos metoxilos (-OCH<sub>3</sub>) están unidos al núcleo bencénico.

Las propiedades químicas de la lignina demuestran que puede polimerizarse, lo cual da base a la teoría de que la lignina se forma en la naturaleza como un verdadero plástico a partir de unidades pequeñas y relativamente simples.

El examen del espectro de absorción ultravioleta de la lignina, habla en favor de esta teoría, así como el estudio de los productos de la hidrogenación catalítica bajo presión y de los productos de oxidación.

Freudenberg (2) basándose en estos y otros he-

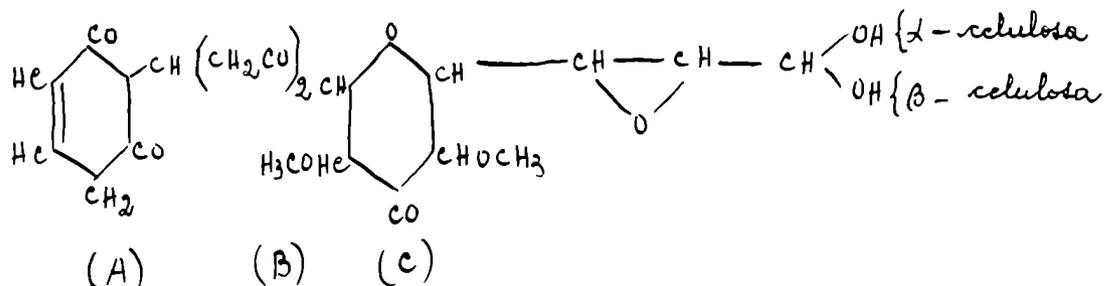
chos dedujo para la lignina la siguiente fórmula estructural:



De acuerdo a Grant esta fórmula no puede considerarse como final dado que no satisface todas las propiedades químicas conocidas de la lignina.

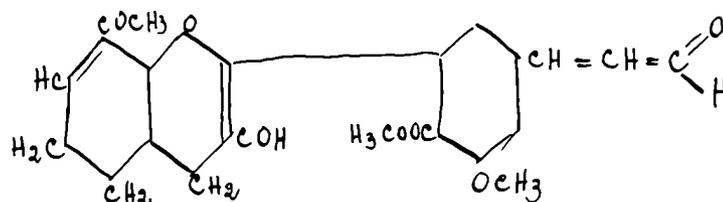
Por ejemplo, algunas de las reacciones cualitativas más características de la lignina están basadas en su cualidad de reaccionar como un fenol aromático y aunque el esquema arriba indicado muestra grupos  $-OCH_3$ , no se observan en él, verdaderos radicales fenolicos  $R-OH$ .

Otros autores como Cross y Bevan (3) afirman que la lignina tiene un carácter de una cetona cíclica con la siguiente constitución:

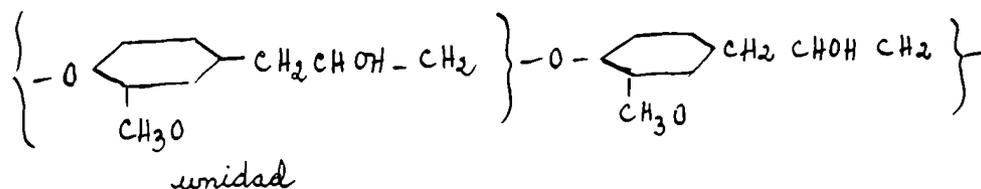


El derivado clorado de la lignina,  $C_{19}H_{18}Cl_4$  O<sub>9</sub>, al cual Cross y Bevan llaman cloruro de lignina tiene un carácter cetónico.

Klason (4) distingue dos clases de ligninas a las cuales llama alfa y beta lignina, predominando en las maderas la primera. Forman con el ácido sulfúrico los ácidos alfa y beta ligninsulfónicos. A la alfa lignina le atribuye la fórmula siguiente.



Ellis y Simonds (5) indican para la lignina la siguiente fórmula:



Bibliografía

- (1) GRANT J. *Plastics*. Vol., VI N°65 (1942)
- (2) FREUDENBERG K., *Paper Fabr.*, 36, 34 (1938)
- (3) CROSS y BEVAN, *Cellulose*, pág. 136 (1895)
- (4) KLASON, *Beiträge*, pág.40, (1922)
- (5) ELLIS. C., y SIMONDS H., *Handbook of Plastics* pág. 736  
(1943)
- (6) FREUDENBERG K., *Tannin, Cellulose, lignin*. (Ed. J.Sprin  
ger) 1933.

### REACCIONES DE CARACTERIZACION DE LA LIGNINA

Están basadas en las reacciones coloreadas que la lignina produce con distintos compuestos orgánicos e inorgánicos.

#### O r g a n i c o s:

- a) Aminas aromáticas primarias y secundarias dan coloraciones que varían del amarillo al anaranjado rojizo para las primarias y del amarillo al rojo cereza para las secundarias, con soluciones de lignina en presencia de ácidos.
- b) Con pnitroanilina en solución de ácido ClH concentrado da color amarillo naranja (1).
- c) La bencidina en solución clorhídrica de color amarillo-naranja.
- d) Las amino y diamino piridina (2) en solución clorhídrica dan color amarillo.
- e) Un buen reactivo para la identificación de la lignina es la quinolina (3) la que en solución al 1% de sulfúrico o clorhídrico da color rojo-vino intenso, el cual al agregarle un ácido mineral cambia al amarillo fuerte.
- f) Los fenoles producen coloraciones que varían del azul verudoso al amarillento y hasta el violeta.

g) Uno de los reactivos más sensibles es la floroglucina - que en solución alcohólica da coloración rojo-vino usándose a veces para la determinación cuantitativa.

### Inorgánicos:

Algunos compuestos dan coloraciones tales como, las sales de cobalto, el  $\text{MnO}_4\text{K}$  se reduce dando un precipitado de óxido de manganeso.

En el cuadro siguiente resumimos las coloraciones indicadas anteriormente.

<u>Reactivos:</u>	<u>Color:</u>
Anilina	Amarillo
P-nitroanilina	Naranja-rojizo
m-nitroanilina	Rojo-naranja
m-fenilendiamina	Naranja-oscuro
Bencidina	Amarillo-naranja
Difenilamina	Amarillo
Pirrol	Púrpura
piridina	Rosado
2-6-diaminopiridina	Azul-rosado
Quinolina	Amarillo
Floroglucina	Rojo-vino
Fenol	Verde

Bibliografia:

- (1) COVELLI, E., Ztgø', Che., 25, 624 (1901).
- (2) SCHICKH, O., A.C.A. 8605 (1936)
- (3) CASTIGLIONI. A., Ren. Acc Lincol., 17, 469 (1933)

- ooOoo -

C A P I T U L O -III-MATERIAS PRIMAS PARA LA FABRICACION DE PLASTICOS

La materia prima para la obtención de la lignina es la madera, numerosos residuos de agricultura y de las fábricas de celulosa y pulpas de papel.

En nuestro país son de posible aplicación el aserrín de quebracho agotado del cual ya se ha extraído el tanino, que es muy abundante, la cáscara de muchos cereales, el marlo de maíz, el bagazo, la vid y numerosas plantas, algunos de cuyos valores en lignina figuran en la tabla N°.

(Sigue cuadro)

CUADRO N° 2  
Solubilidad en

	Humedad	Cenizas	Agua fría	Agua cal.	Eter	1 % NaOH	Ac. acético	Metoxilos	Pentosanos	Metilpen- tosanos	Celulosa	Lignina
Pino amarillo (Pinus ponderosa)	6,42	0,46	4,09	5,05	8,52	20,30	1,09	4,49	7,35	1,62	57,41	26,35
Cedro amarillo (Chamaecyparis nootkatensis)	4,89	0,43	2,47	3,11	2,55	13,41	1,59	5,25	7,87	3,42	53,86	31,32
Cedro incienso (Libocedrus decurrens)	5,12	0,34	3,64	5,38	4,31	17,69	0,91	6,24	10,65	1,35	41,60	37,68
Redwood (sequoia sempervirens)	9,68	0,21	7,36	9,86	1,07	20,00	1,08	5,21	7,80	2,75	48,45	34,21
Pino blanco (pinus miticola)	7,00	0,20	3,16	4,49	4,26	14,78	1,03	4,56	6,97	3,22	59,71	26,44
Abeto (Pseudotsuga taxifolia)	—	0,38	3,54	6,50	1,02	16,11	1,04	4,95	6,02	4,41	61,47	—
Alerce (Larix occidentalis)	—	0,23	10,61	12,59	0,81	22,14	0,71	5,03	10,80	2,81	57,80	—
Roble (Quercus densiflora)	3,66	0,83	4,10	5,60	0,80	23,96	5,23	5,74	19,59	—	58,03	24,85
Mezquite (Prosopis juliflora)	5,49	0,54	12,62	15,09	2,30	28,52	2,03	5,55	13,96	0,70	45,48	30,47
Nogal americano (Hicoria evata)	8,49	0,69	4,78	5,57	0,63	19,04	2,51	5,63	18,82	0,80	56,22	23,44
Eucaliptus (Eucalyptus globulus)	6,58	0,24	4,67	6,98	0,56	18,57	1,85	6,73	20,09	2,33	57,62	25,07
Abedul (Betula lutea)	—	0,52	2,67	3,97	0,60	19,85	4,30	6,07	24,63	2,69	61,31	—
Arce (Acer saccharum)	—	0,44	2,55	4,36	0,25	17,64	4,46	7,25	21,71	2,39	60,78	—

Cuadro tomado de la obra  
de Schorger

CUADRO VCOMPOSICION DE ALGUNOS MATERIALES DE ORIGEN VEGETAL

(Grant.J. y Bowen W.) (1)

Vegetal	Celulosa	Lignina	Pentosanas
Bagazo	60.2	<u>21.7</u>	29,1
Paja de:			
Cebada	48,6	<u>16,4</u>	31,9
Avena	43.8	<u>18.5</u>	22.8
Arroz	45.5	<u>10.9</u>	21.5
Centeno	36.2	<u>11,3</u>	20.4
Trigo	56.7	<u>16.3</u>	28.4
Algodón	91,2	—	—
Lino	92	<u>4,0</u>	2.0
Cañamo	79,3	<u>5,2</u>	5.5
Jute	74,9	<u>11,7</u>	18,1
Ramio	85,0	<u>1,0</u>	2,0
Sisal	77,0	<u>6,0</u>	13,0
Paja de linaza	53,8	<u>23,3</u>	17,8
Maderas de:			
Alamo	62,1	<u>26,5</u>	17,6
Haya	67,1	<u>22,5</u>	24,9
Abedul	64,2	<u>19,6</u>	27.1
Pino macho	57,6	<u>33,6</u>	12,3
Pino	60,5	<u>26,4</u>	11,0
Abeto	60,9	<u>30,2</u>	12,6

(1) Grant J. y Bowen J.W. Laboratory handbook of pulp and pulp manufacture.

(London; E. Arnold and Co.) 1943. Journ. Chem. Met. Soc. S. Africa 42, 122(1942)

C A P I T U L O -IV-OBTENCION DE LA LIGNINA

Los métodos de aislamiento se pueden clasificar en dos tipos:

- 1) Extracción directa de los productos vegetales.
- 2) Separación de los líquidos de deshecho de las fábricas de pasta de papel.

Extracción directa - a) Con alcalis:

Max Phillips (1) usa alcohol sodado. El proceso consiste en tratar una parte de la muestra con cuatro partes de alcohol sodado al 2% dejando a temperatura ambiente por 30 horas luego se neutraliza y el alcohol se destila a baja presión. Se precipita la lignina por ClH concentrado y finalmente se filtra. Las operaciones se repiten hasta que no se extraiga más lignina después de cuatro o cinco extracciones el material está libre de ella. El rendimiento es de 6,9% de lignina. Como vemos el método no resulta económico por el bajo rendimiento.

b) Con ácidos:

König y Rump hidrolizan los carbohidratos por

calentamiento de la madera con una solución al uno por ciento de ClH a 6 atmósferas de presión durante 6 a 7 horas.

Friedman y Mac Gully (2) usan ácidos y disolventes orgánicos. Tratan primero con una mezcla de bencene alcohol, y el residuo calentado a reflujo durante una hora con la mezcla anterior a la cual se le agrega 3 por ciento de ClH.

Este método ha sido modificado por Sherrad y Harris (3) mediante el uso de un disolvente orgánico.

c) Otros métodos:

Hongos y enzimas naturales de la madera se pueden usar para efectuar la hidrólisis y liberar la lignina.

Posteriormente fué patentado por: Sherrard, Berlinger, Hohf y Baterman del Forest Product Laboratory (4) es la siguiente, 100 partes de aserrin se colocan en un auto clave con 100 partes de agua y 20 partes de lignina, por tres horas a 160 libras de presión. El producto resultante puede ser pulverizado y moldeado a 135-190° y presión de 1500 a 3500 libras. Se pueden agregar plastificantes, como furfural y estearato de zinc. La anilina se puede reemplazar por ácido clorhídrico o sulfúrico pero el escogido del reactivo depende de la calidad del plástico sobre todo en su resistencia

al agua teniendo en ésto influencia también la proporción de lignina-celulosa.

Sobre este punto Loser, Kaminski y Shiskin (5) en Rusia ha efectuado trabajos importantes, ellos neutralizan los ácidos húmicos formados con cal o barita y los plásticos tienen más resistencia al agua.

2. Separación de los líquidos de deshecho de las fábricas de pulpas de papel. Se emplean los siguientes métodos.

Como en todos estos casos la lignina es la parte solubilizada por el ácido o alcali usado en el proceso es necesario reprecipitarla.

Dos son principalmente los líquidos usados:

- a) Los de las fábricas que usan el proceso al sulfito.
- b) Y los que usan alcalis para preparar las pulpas.

Para el primer caso, como la solubilización se efectúa por alteración de la lignina, pues es transformada en ácido ligninsulfónico ésta pierde sus propiedades de plástico. Sin embargo se han ensayados métodos para recuperar esta lignina. Así Howard(6) adiciona cal para precipitar los sulfitos y el ácido ligninsulfónico como sal de calcio este

último se separa y se trata con alcali si el líquido resultante se calienta en un auto-clave con aserrin de madera se obtiene una masa plástica que puede moldearse.

Wallace (7) prefiere tratar los líquidos sulfúricos directamente con fenol y formaldehido hasta que se forma una resina. Los procesos en que se usan líquidos sódicos los hemos visto al tratar del Meadol.

Bibliografía citada:

- (1) MAX PHILLIPS., J. Am. Chem. Soc. 52, 791 (1930)
- (2) FRIEDMAN. L. y Mc Gully R., Paper Trade J., 107 (1938)
- (3) SHERRARD E., y HARRIS E., Ind. Eng. Cam., 24, 103 (1932)
- (4) SHERRARD. E., BERLINGER. J., HOHF. P., y BATERMAN. E.,  
U.S.P. 2,130,783 Sep. (1938).
- (5) LOSEV. P., KAMINSKY V., y SHISKIN. V., Org. Chem. Ind.  
4, 620 (1937).
- (6) HOWARD C., Paper Ind. 21, 628 (1939)
- (7) WALLACE J., U.S.P. 2, 159, 411 May (1939)

C A P I T U L O - V -VALORIFICACION DE LA LIGNINAConsideraciones sobre los diferentes métodos propuestos.

Para los fines prácticos se considera como si la lignina fuera una entidad química conocida y de composición uniforme y constante. Según Grant, este criterio es conveniente aunque produce dificultades en los métodos analíticos al tratar de determinar la cantidad de lignina contenida en un material.

Por ello es más conveniente designarla por el nombre del método empleado para aislarla es decir referirse a: lignina de willstätter, lignina alcalina, lignina de Freudenberg, etc., dado que como ya se ha dicho varían las características, con el procedimiento empleado para aislarla.

Una de las causas de los lentos progresos realizados en la química de la lignina es la dificultad de obtenerla inalterada y libre de otros tejidos vegetales.

Para su extracción con fines analíticos se emplea generalmente alguno de los métodos siguientes:

1º) Remoción de todos los constituyentes del material analizado excepto de lignina.

2º) Extracción directa de la lignina.

El primer tipo de métodos es el mas usado. Se basa en el hecho de que los carbohidratos presentes se disuelven o destruyen mediante tratamientos con reactivos diversos, tales como el ácido clorhídrico, el ácido sulfúrico, solución de cloro amoniacal, etc. Por este tratamiento los carbohidratos complejos se convierten en azúcares simples los cuales pueden ser extraídos por lavados con agua.

Método del ácido clorhídrico. Esta técnica fué empleada por Willstätter y Zechmeiter (1) y modificada posteriormente por Kalb (2) y Hagglund (3). Para su realización, una parte de la muestra es transformada en aserrin y luego tratada con 20 partes de HCl de densidad 1.205 en el cual se deja 24 horas agitando de cuando en cuando. Luego se diluye se filtra y lava hasta eliminar los cloruros lo que requiere gran cantidad de lavados. La concentración del ácido es de 41% de ClH o más según los autores (42-43%) lo que es un inconveniente pues este ácido es difícil encontrar en el comercio y su preparación y usos requieren cuidados especiales pués su concentra-

ción baja muy pronto y por lo tanto los resultados pueden ser alterados.

La lignina obtenida con esta reacción contiene según Kalb y Lieser (4) residuos de celulosa y de acuerdo a Dupont (5) contiene pentosanos y cuando la reacción continúa por largo tiempo da un producto insoluble conteniendo carbohidratos en descomposición.

Método del ácido sulfúrico. Fué desarrollado por Fliching (10) y otros autores (11) (12). Como un método analítico para determinar el contenido de la madera y fué modificado por Klason (13) Beker (14) Mahood (15) Brayx (16) y Venkatewarren (17). Al método se pueden hacer objeciones importantes; Polchemio (18) considera que un largo tratamiento con ácido sulfúrico causa la formación de Humus y si el tratamiento no es suficiente algunos carbohidratos no son atacados. Freudenberg y Hadren (19) suponen que se origina formaldehído a partir de la lignina atacada por el ácido.

Las concentraciones de ácido aconsejadas por diversos autores varían entre el 64 y el 75 por ciento:

Snonen K. (20) usa ácido al 70 %.

Colocando la muestra tamizada en contacto con

el ácido sin efectuar ninguna extracción previa lo que podría tener el inconveniente en las maderas que contienen resinas, taninos o gomas difíciles de atacar, éstas sean pesadas con la lignina.

Freudenberg y Ploetz (21) Usan ácido al 64% y tampoco efectúan extracción previa.

Rictter, Sebory y Mitchell (22) del U.S. Forest Products Laboratory realizaron una comparación de métodos de valoración adaptando finalmente un método propio que puede esquematizarse en líneas generales del modo siguiente: La madera se convierte en aserrin seco (40-60) mallas se le extraen las grasas, ceras, y resinas mediante un tratamiento de 48 horas con una mezcla de benceno-alcohol. El residuo se digiere durante tres horas a reflujo con agua caliente y luego se lo trata con ácido sulfúrico al 72% a 20°C. durante 2 horas. Al cabo de las cuales el ácido es llevado al 3% y digerido por cuatro horas a reflujo, la lignina se filtra, lava y pesa.

Cuando el material es pulpa de residuos químicos, el autor dice que se puede omitir la extracción con agua en todas las pulpas y la extracción con bencene en las que han sido tratadas con alcalis, pero en este caso se debe

usar 40 cc. de ácido por gramo para disolver los carbohidratos presentes en 2 gramos de muestra.

Bragg M. (23) Dice que cuando el material es pulpa de residuos químicos la extracción con benceno alcohol es innecesaria en muchos casos puesto que cualquier grasa o material resinoso remanente después del proceso para obtener pulpa no causa interferencia en la subsiguiente determinación de lignina. Sin embargo se ha encontrado recientemente que la extrema dificultad experimentada en la determinación y lavado del residuo de lignina de la pulpa al sulfito el cual contiene resinas y grasas puede ser salvado por un tratamiento con bencene alcohol.

Sherrard y Harris (24) Estudiaron cuidadosamente los factores que influyen en el aislamiento de la lignina contenida en la madera: determinaron el calentamiento producido al poner en contacto la lignina con el ácido a diferentes concentraciones, la acción "carbonizante" del mismo, la velocidad de hidrolisis el tiempo necesario para desintegrar la celulosa, el tiempo óptimo de calentamiento, las cantidades de lignina al variar la concentración del ácido etc.

Otros métodos. Además de los dos métodos citados (HCl y SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>)

se han propuesto otros agentes de extracción tales como la solución de cobre amoniacal preconizada por Freudenberg y Narder (6) (7) que suministra un producto de apariencia uniforme y desintegrado que contiene una parte de lignina soluble (8) (9).

Como ejemplo del segundo tipo de métodos, podemos citar la extracción de la lignina por el ester acetilacético; Virasoro (25). En líneas generales, el método consiste en efectuar una extracción previa del aserrín con eter beneno-etanol y agua. Impregnación posterior con HCl, y finalmente extracción con el disolvente indicado, el cual si bien disuelve la mayor parte de la lignina no es cuantitativo, como el mismo autor afirma.

#### Consideraciones generales.

El método del ácido clorhídrico presenta la dificultad de conseguir el ácido de concentración necesaria, y requiere especial cuidado en evitar su hidratación.

Los otros métodos citados (ester acetilacético, solución cuproamniacal, etc.) no acusan resultados exactos, por lo cual su uso no se ha divulgado.

El método del ácido sulfúrico al 72 por ciento

ha sido adoptado por nosotros en base a su practicidad. Diversos autores lo han estudiado y han establecido las condiciones óptimas (temperatura, tiempo, concentraciones, etc.) de trabajo para la obtención de resultados comparables.

Con esta última técnica, los resultados son expresados en términos de: la materia remanente, insoluble, bajo las condiciones empíricas del proceso, por lo cual el método sería objetable dado que con ciertas maderas el proceso de pre-extracción puede no ser enteramente efectivo y una porción de gomas, resinas etc. pueden ser incluidas en la materia insoluble pesándose como lignina.

A pesar de esta limitación lo hemos adoptado en nuestro trabajo pues como dice Grant... "Como el método se realiza en condiciones standard el proceso representa un compromiso razonable en este dificultoso problema, facilitando la clasificación de maderas de acuerdo a la proporción de lignina".

BIBLIOGRAFIA CITADA:

Punto 7

- (1) WILLSTÄTTER y ZECHMEITER, L., Ver: 55, 2640 (1922)
- (2) KALB. L., Ber., 46, 2401 (1913)
- (3) HAGGLUND. E., J.Soc. Chem. Ind., 41,970 (1923) Ber., 56,  
1866 (1923)
- (4) KALB. L., y LIESER. T., Ber., 61, 1007 (1928)
- (5) DU PONT. G., Pulp Paper, Mag. Canada 26, 1183 (1928)
- (6) (7) FREUDENBERG, K., y HARDER M., Ber., 60, 581 (1927) y  
62, 1814 (1929).
- (8) (9). Von WACEK A., Ber., 63, 2984 (1930)
- (10) FLECHSING E., Z. Physiol. Chem. 7, 523 (1883).
- (11) (12) KONIG, J., y RUMP, E., Papier Ztg.84, 461 (1913) y  
83, 2899, (1912).
- (13) KLASON, P., Cellulocechemie, 4, 81 (1923) y 12, 36(1931)
- (14) BEKER, E., Paper Fabr., 17, 1325 (1919)
- (15) MAHOOD, A., y CABLE, D.E., Ind. Eng. Chem. 14,933 (1922)
- (16) BRAY, M., Paper Trade J, 87, 59 (1928)
- (17) VENKATESWAREN, S., Quart. J. Indian Chem. Soc. 2, 253  
(1925).
- (18) PALOCHEIMO, L., Boochem. Z., 165, 483 (1925)

- (19) FREUDENBERG y HARDER, M., Ber. 60, 581 (1927)
- (20) SNOMEN, K., Ber, 13, 19 (1940)
- (21) FREUDENBERG y PLOETZ, T., Ber. 73, 754 (1940) C. A.  
890 (1941)
- (22) RICHTER, SEBORY y MITCHELL, Paper Trade J. 42, 66 (1933)
- (23) BRAG, M., Paper Trade J. 87, 59 (1928).
- (24) SHERRARD, C., y HARRIS, E., Ind. Eng. Chem.24, 103(1932)
- (25) VIRASORO. An Soc. Cientifica Arg. 33,191 (1942)

PARTE EXPERIMENTAL -

METODO ADOPTADO -

Por las razones anteriormente dadas hemos adoptado el método de RICHTER SEBORY Y MITCHELL DEL "FOREST PRODUCT LABORATORY", MADISON WISCONSIN (1) para la valoración de lignina en diversos vegetales argentinos y en subproductos agrícolas e industriales.

Lo mismo que para la determinación de los extractos bencénico alcohólico, acuoso y por ClH.

Aproximadamente 2 gramos de aserrín pasado por tamiz de 60-100 mallas por centímetro, se secan hasta la constancia de peso a 105°C y se pesa para proseguir el análisis.

Se extrae en un extractor de Soxhlet o Kumagagua con una mezcla de benceno-alcohol de punto de ebullición mínimo Mahood y Cable (2) (compuesta de 32 partes de alcohol de 95% y 68 partes de benceno calculado en ambos peso), durante 4 horas. Se filtra por succión, lavando con alcohol para eliminar el benceno. Secar. Pesar.

SOLUCION

Puede contener: Glucosidos alcaloides, ácidos orgánicos libres, clorofila, ciertas resinas, aceites, grasas, ceras, alcanfores, aceites volátiles, taninos, materias colorantes, azúcares, pero no sustancias minerales.

R E S I D U O

Es extraído con 400 cc. de agua destilada en ebullición a reflujo durante 3 horas. Filtrar, lavar con agua caliente, luego alcohol. Secar. Pesar.

SOLUCION

Albuminoides solubles, gomas, cuerpos pécticos, ácidos orgánicos, dextrina.

R E S I D U O

Es extraído con ClH al 1% en ebullición a reflujo usando 150 cc. de solución ácida por cada gramo de material. Lavar hasta eliminar todo el ácido usando agua caliente y luego alcohol. Secar. Pesar.

SOLUCION

Ácidos orgánicos libres o salificados, polisacáridos de la hidrólisis del almidón albuminoides.

R E S I D U O

Se transfiere a un frasco de tapa esmerilada y se trata por 2 horas con  $SO_4H_2$  al 7% a 20° C. Luego se pasa el contenido a un balón diluyendo el ácido hasta llevarlo al 3% y se calienta a reflujo por 4 horas. El residuo hidrolizado se filtra se lava con agua caliente hasta eliminar el ácido y luego con alcohol. Seca y pesa.

SOLUCION

Celulosa y productos de descomposición.

RESIDUO

Lignina.

RESULTADOS CON MADERAS ARGENTINAS

Nombre del vegetal	Extraido por Bencene-alcohol %	Extraido por H <sub>2</sub> O %	Extraido por CLH %	Lignina %
Cáscara de avena	14,9	13,51	5,21	11,7
Viraró blanco (Coccoloba paraguariensis)	10,95	7,62	37,90	29,61
Zapallo caspi (Pisonia Zapallo)	13,3	7,75	35,8	31,65
Tala (Celtis baliuensis)	25,8	11,4	24,3	26,2
Madera calafate (Berberis)	36,9	19,8	1,26	25,9
Guayaba (Psidium)	5,99	34,5	23,4	24,8
Bagazo	7,30	10,56	30,60	20,6
Laurel negro (Phaebe porphiria)	19,37	9,74	22,4	26,3
Lapacho (Tecoma ipé)	8,9	7,45	41,1	28,6
Quebracho colorado aserrín agotado (Schinopsis Balansae)	30,65	2,60	17,10	31,7
Eucaliptus (Eucaliptus globulus)	..	..	..	21,7
Jaccaranda (Jaccaranda acunatifolia)	11,38	6,73	21,29	23,02
Mandubay (prosofis mandubay)	21,05	6,0	18,96	18,89
Guatambu (Balforendun riedelianum)	18,25	3,10	26,74	19,60
Kistol (Zisipus mistol)	9,32	7,84	31,1	36,25
Algarrobo (Prosopis alba)	17,63	6,90	36,05	36,68
Sarmientos de vid	16,10	16,44	21,58	19,19
Algodón	5,86	...	...	...
Sauces (Salix humboltiana)	1.	...	...	24,70
Coco (Fagara hiemalis)	16,22	3,35	20,50	22,77
Guayabi (Patagonula americana)	14,13	8,1	14,95	41,22

Valores de lignina obtenidos con el método del CIH al 41 %.

Nombre del vegetal Lignina %

---

Algarrobo ( <i>Prosopis alba</i> )	46,2
Algarrobo ( <i>Prosopis alba</i> ) después de una extracción bencene-alcohol	34,1
Guatambu ( <i>Balforendun riedelianun</i> )	37
Jaccaranda ( <i>jaccaranda acunifolia</i> )	30,9
Cascara de avena (después de una extrac- ción con bencene-alcohol)	16,3
Bagazo	25,10
Guayaby ( <i>Patagonula americana</i> )	34,98

El método fué controlado con varios productos de composición conocida.

	Lignina (1) T	Lignina Hallada
a Alamo	20.75	21,05
b Sauce	24,10	24.70
Algodón		. . .
Papel Banda Azul S.S		. . .

(a) Populus.

(b) Salixhumboltiano.

(1) Giua Dizionario di Chinica, Tomo 1, pág. 695. .

El cuadro arriba citado indica los contenidos de lignina de algunos de los más interesantes subproductos industriales y de varias maderas argentinas.

Hemos realizado algunos ensayos de orientación sobre los llamados "líquidos negros" procedentes del tratamiento de pajas de cereales, para la obtención de celulosa.

Hemos utilizado un líquido procedente de tratamientos alcalinos de paja que previamente, había concentrado hasta la densidad de 1.3 con objeto de separar de él la

lignina lo suficientemente pura como para ser empleada en elaboración de plásticos y en compuestos del tipo Meadol.

Las características mas importantes de este líquido son las siguientes:

Densidad a 15°C .....	1.3
Resíduo seco en .....	56.0 %
Agua .....	44.0 "
Cenizas totales .....	26.14"
Cenizas insolubles en HCl.....	1.75"

Después de haber diluído agua hasta la densidad de 1.1. Hemos tratado de separar esta lignina mediante tratamiento por dialisis, con resultados poco satisfactorios, sobre todo bajo el punto de vista industrial.

Posteriormente ensayamos en este líquido el procedimiento empleado para obtener lignina tipo Meadol. La corriente de CO<sub>2</sub> fué pasada durante 12 horas a la presión atmosférica hasta obtener el pH requerido (8.5) En el método original los autores tratan por corriente de CO<sub>2</sub> durante 8 horas.

CONCLUSIONES

- 1º) Recomendamos el método de RICTTER, SEBORY y MITCHEL (DEL FOREST PRODUCT LABORATORY) Para determinar la extracción bencene-alcohol, agua y ClH y la valoración de la lignina en las maderas.
- 2º) Mediante el método citado hemos efectuado valoraciones del extracto bencénico alcohólico, acuoso y con ácido - clorhídrico y la determinación de la lignina, en diversas maderas argentinas, subproductos industriales y agrícolas.
- 3º) El algarrobo, mistol, aserrín de quebracho, guayaby, vi-raró, contienen porcentajes superiores al 30 % de lignina.
- 4º) Como residuos abundantes y económicos con apreciable cantidad de lignina se sugieren: el aserrín de quebracho agotado, del cual existen cantidades considerables en el Norte, cáscara de avena, bagazo y sarmientos de vid. La mayoría de estos subproductos son actualmente quemados.
- 5º) Los ensayos de obtención de compuestos del tipo Meadol a partir de lignina alcalina procedentes de paja de cereales no nos han dado resultados satisfactorios.

*Alexis J. Moudelli*

## FCEPBA

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

- (1) RICTTER, SEBORY, y MICHELL - Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.4,  
202 (1932).
- (2) MAHOOD AND CABLE - Ind. Eng. Chem. 14, 933 (1922).

7

# FOFNA-BA.

## I N D I C E

	Pág.
CAPITULO -I-	
Aplicaciones industriales de la lignina - - - - -	4
CAPITULO -II-	
Hipótesis sobre la fórmula. Reacciones de caracte- rización - - - - -	28
CAPITULO -III-	
Materias primas - - - - -	35
CAPITULO -IV-	
Obtención de la lignina - - - - -	38
CAPITULO -V-	
Valoración de la lignina - - - - -	43
CAPITULO -VI-	
Parte experimental - - - - -	54
Conclusiones - - - - -	56