

Influencia del Lignosulfonato de Calcio en la Demanda Bioquímica de Oxígeno de Cinco Carbohidratos Presentes en el Licor Residual Sulfítico

T E S I S
Que para obtener el título de:
Q U I M I C O
p r e s e n t a :
FERNANDO JIMENEZ LEYVA

México D. F.

1978

262



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

PRESIDENTE Ing Jesús Vázquez Rojas

VOCAL Prof. Librado Ortiz O.

Jurado asignado originalmente, según el tema.

SECRETARIO Prof. Alfredo Echegaray A.

1er SUPLENTE Prof Catalina Macias Montes de Oca

2do SUPLENTE Prof. Graciela Meza Ruiz.

Sitio donde se desarrolló el tema: Fca de Papel San Rafael S.A.

Nombre completo y firma del sustentante: Fernando Jiménez Leyva

Nombre completo y firma del asesor del tema Ing Jesús Vázquez Rojas.

Con veneración y cariño:

A mi padre, Sr. Pedro Jiménez C.

A mi madre, Sra. Josefina Leyva de Jiménez

A mi esposa:

Sra. Yolanda Pulido de Jiménez

con adoración, por su inapreciable estímulo en el momento más difícil de mi vida

A mis hijos:

Fernando Jiménez Pulido

César Jiménez Pulido

Isela Yolanda Jiménez Pulido,
con cariño

A Pedro González Pulido, quien considero como un hijo

A mis queridos hermanos:
Armando Jiménez Leyva
Francisco Javier Jiménez Leyva
Luz Martha Jiménez Leyva
Francisca Jiménez Leyva
Refugio Jiménez Leyva

A mis maestros

Con respeto y reconocimiento a mis Compañeros y amigos de trabajo

C O N T E N I D O

- I - INTRODUCCION
- II - OBSERVACIONES GENERALES
 - 1 - Componentes químicos de la madera,
 - 2 - Aprovechamiento del licor residual sulfítico.
 - 3 - Subproductos de la digestión de la madera en la obtención industrial de celulosa sulfito.
 - 4 - Demanda bioquímica de oxígeno (generalidades).
- III - OBTENCION EN EL LABORATORIO DEL LIGNOSULFONATO DE CALCIO
- IV - DESCRIPCION DEL METODO DE EXPERIMENTACION
- V - PARTE EXPERIMENTAL
 - 1 - Soluciones de glucosa y glucosa:lignosulfonato de calcio.
 - 2 - Soluciones de mannososa y mannososa : lignosulfonato de calcio.
 - 3 - Soluciones de galactosa y galactosa:lignosulfonato de calcio.
 - 4 - Soluciones de arabinosa y arabinosa:lignosulfonato de calcio.
 - 5 - Soluciones de xilosa y xilosa:lignosulfonato de calcio.
- VI - CONCLUSIONES
- VII - BIBLIOGRAFIA.

1 - I N T R O D U C C I O N

Las descargas de las aguas de desecho industriales a las tuberías de desagüe, ríos, lagos etc, han ocasionado una serie de problemas que día a día aumentan en forma alarmante, ello es debido al desarrollo industrial de nuestro país y a la carencia de tecnología para solucionarlos. Dichos problemas se pueden resumir en los siguientes puntos:

- 1 - Deterioro de las estructuras, tuberías y cañerías de desagüe.
- 2 - Cambios físicos, químicos y biológicos en las aguas contaminadas con dichos desechos industriales.
- 3 - Excesivo empleo de aguas crudas.

El presente trabajo de experimentación es con el fin de ayudar a la resolución de esos problemas y tiene por objeto investigar la influencia que tiene el lignosulfonato de calcio (LSCa) en la demanda bioquímica de oxígeno de los azúcares presentes en el licor residual sulfítico.

Las consideraciones prácticas que se deducen de este estudio son las siguientes:

- 1 - Aprovechamiento del licor residual mencionado y por tanto abatimiento de los costos de fabricación.
- 2 - Evitar las descargas de toda clase de desechos industriales, sin que previamente hayan sido sometidos a tratamientos físicos, químicos ó microbiológicos para que causen el menor daño posible a las fuentes naturales de agua.

o - Recirculación de algunas aguas residuales, previo tratamiento evitando con esto gasto excesivo de aguas crudas, ya que es de dominio público, que en nuestro país el abastecimiento de dichas aguas es cada vez mas costoso y problemático.

La influencia del lignosulfonato de calcio sobre el grado de oxidación microbiológico de los carbohidratos presentes en el licor residual sulfítico, es mínima durante los primeros cinco días de incubación, después de este período el lignosulfonato de calcio tiende a disminuir en mayor ó menor proporción los procesos de oxidación.

No se encontró evidencia alguna que indicara que el lignosulfonato de calcio se hubiese convertido en compuestos que tuvieran alta demanda bioquímica de oxígeno.

El estudio " The Microbial oxidation of carbohydrates in Presence of Calcium Lignosulphonate", Laurance y Sakamoto-1957 se toma como base de comparación para la presente investigación.

Las descargas del licor residual de las plantas de celulosa sulfito en ríos y lagos , dan lugar a una demanda rápida de oxígeno en el agua, debido principalmente al contenido de carbohidratos del mencionado licor residual. A medida que el tiempo transcurre, la actividad microbiológica ocasiona una disminución en la concentración de los azúcares presentes, pero hay únicamente una pequeña disminución en el contenido de lignosulfonato de calcio, ello se debe a que este compuesto es relativamente inerte a la oxidación microbilógica.

Sin embargo estudios recientes indican que existen enzimas capaces de degradar a la lignina, tales enzimas son las siguientes:

peroxidasa, tirosinasa y lacasa. Dicha degradación no es un efecto secundario del hongo que la produce, ya que los compuestos resultantes son utilizados como nutrientes por ellos mismos.

Los productos primarios de la degradación son : éter guayacol, - beta coniferil y glicerol. Substancias de carácter fenólico encontradas en los medios de cultivo son compuestos intermedios en la conversión a substancias más simples.

La actividad enzimática quedó demostrada al desarrollar *Foliote mutábilis* en un medio de cultivo conteniendo ácido vainillico y lignina de paja de arroz. Después de cuatro semanas de incubación el contenido del grupo metoxilo se redujo en 80 %.

Para determinar la naturaleza de las enzimas que originaron dicha disminución, se adicionó un inhibidor de enzimas oxidantes que puede ser cualesquiera de los siguientes compuestos : H_2S , CO ó NaN_3 y peróxido de hidrógeno ; a partir de ese momento la degradación se detuvo.

En este trabajo de experimentación se estudió la influencia del lignosulfonato de calcio sobre la demanda bioquímica de oxígeno de los carbohidratos presentes en el licor residual sulfítico y determinar el efecto, si lo hubiese, de un cambio de concentración en las soluciones carbohidrato: lignosulfonato de calcio.

Las hexosas investigadas fueron las que se sabe están presentes en el licor residual de la fabricación de celulosa por el proceso al bisulfito, que son las siguientes: glucosa, mannososa y galactosa.

Asimismo fueron incluidas para su estudio las pentosas arabinosa y xilosa que indudablemente también están presentes en dicho licor residual.

Como fuente de microorganismos (inóculo), se utilizó el agua-
de los canales generales de desagüe de la Fábrica de Papel San Rafael
S.A. - Estado de México.

11 - OBSERVACIONES GENERALES

1 - Componentes químicos de la madera.

La definición química de la madera es muy difícil debido a que es un compuesto complejo heterogéneo. Los principales componentes son: Celulosa 40-50 %, lignina 15-35 %, hemicelulosas 20-35 %, sustancias solubles en solventes neutros 3-10 %.

La separación cuantitativa de estos componentes es prácticamente imposible, puesto que al intentarse hay alteración y degradación de sus estructuras moleculares. Entre las causas de lo anterior se pueden citar las siguientes:

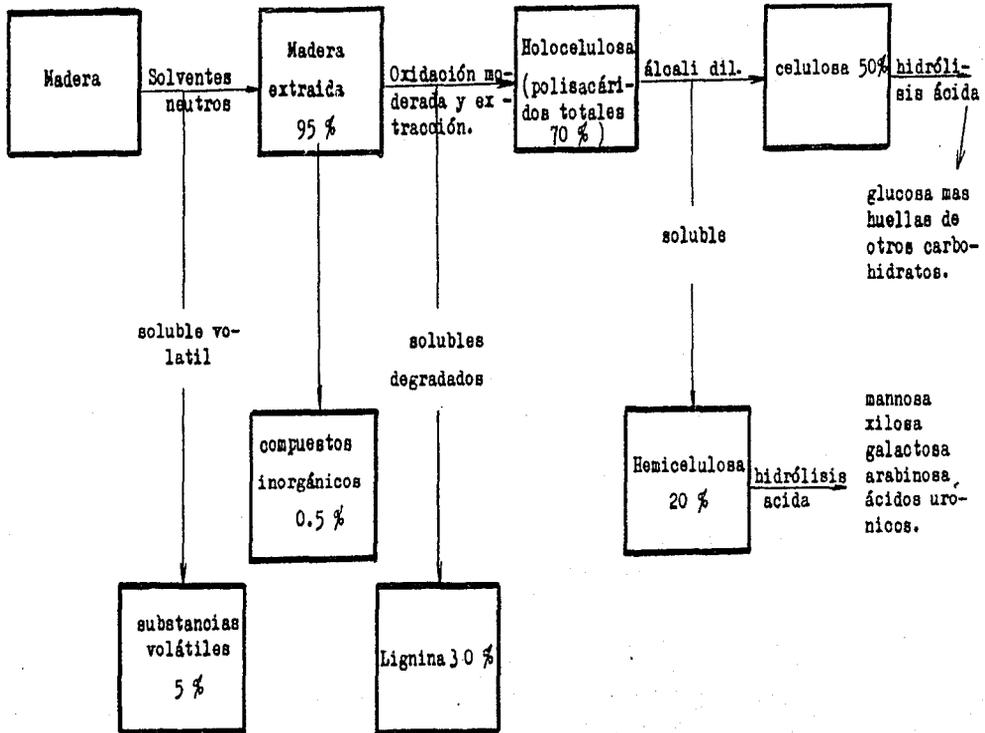
- 1 - Alto peso molecular de sus componentes.
- 2 - Gran similitud de dichos componentes.
- 3 - Propiedades física y probablemente químicas muy relacionadas entre sí.
- 4 - El sistema cristalino de la madera impide la separación de algunos de sus componentes.

Por otra parte los valores obtenidos en el análisis químico de la madera dependen de los siguientes factores:

- 1 - Tipo y clase de árbol (factor primordial).
- 2 - Factores de crecimiento del árbol en particular.
- 3 - Factores hereditarios.
- 4 - El lugar ó la parte del árbol de donde se sacó la muestra.
- 5 - Condiciones de almacenamiento y recolección de las muestras, así como su preparación.

Los componentes químicos de la madera los podemos deducir del siguiente cuadro esquemático.

COMPONENTES QUIMICOS DE LA MADERA



Cuando la madera se extrae con solventes neutros tales como agua fría, alcohol, benceno, éter ó acetona; se obtienen de 3 a 10 % de los componentes de aquella. La porción extraída la forman un gran número de sustancias que generalmente no son consideradas como parte de las paredes celulares, entre otras podemos citar a las siguientes: Carbohidratos de peso molecular bajo, terpenos, ácidos aromáticos y alifáticos, alcoholes, taninos, proteínas, alcaloides y ligninas solubles.

Las sustancias inorgánicas principalmente oxalato de calcio representan en la madera entre 0.1 y 0.3 % .

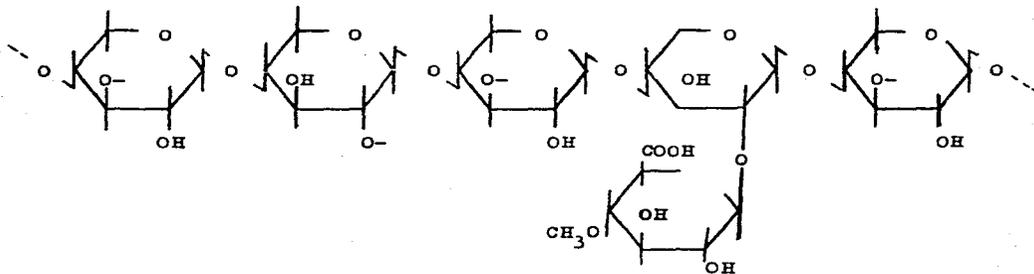
Polisacáridos de la madera.

Son carbohidratos de alto peso molecular, que por hidrólisis con ácidos minerales diluidos producen: glucosa, manosa, galactosa, arabinosa y xilosa. Los más importantes son la celulosa y la hemicelulosa.

Hemicelulosa.

Se obtienen tratando la holocelulosa con solución de sosa - de 17.5 %

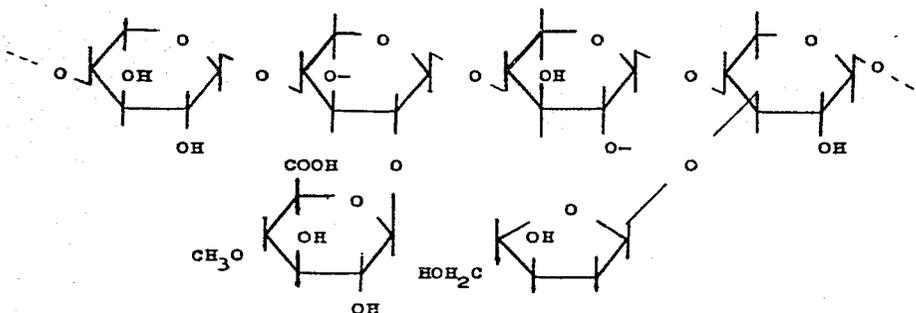
4-O metil-d- glucouroxilana.



Esta hemicelulosa es común de las maderas duras (sauce, nogal abedul etc). Está compuesta de 150 a 200 unidades de B-d-xilosa, unidas a su cadena principal a través de posiciones 1-4 y en la cadena lateral en posiciones 4-O-metil.

El ácido gluco-urónico está insertado en la cadena principal entre cada 10 unidades de xilosa a través de posiciones 1-2 .

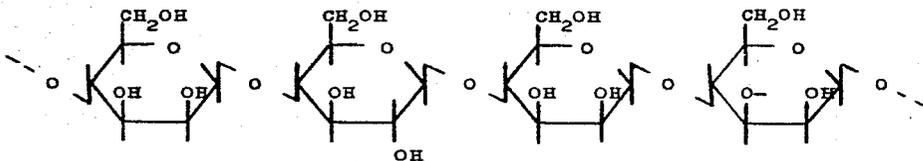
4-O metil d-glucoaro-arabinoxilana.



Esta hemicelulosa es la más común entre los árboles de madera blanda como el pino, abeto, cedro etc.

Entre cada 8 unidades de xilosa se encuentra un grupo l-arabinofuranoso, unido a un carbón en la posición (3), el grupo metil d-gluco-urónico se inserta en la cadena principal entre cada seis moléculas de xilosa en el carbón en posición (2).

Gluco-mannana



Se encuentra en los árboles de madera dura en muy pequeña cantidad (menos de 3 %) . En árboles de madera blanda, alcanza hasta una sexta parte de su peso; la proporción de d-mannosa a d-glucosa es de 3 a 4 en maderas blandas y de 1 a 2 en maderas duras.

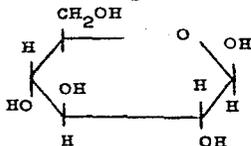
Otras hemicelulosas como la galactoglucomannana tiene - las unidades alfa d-glucosa unidas al carbón en la posición (6), el contenido de galactosa varia desde cero hasta casi 20 %.

Celulosa.

Es el principal componente de la madera. El contenido - de ésta en maderas blandas es de 40 - 45 % y en maderas duras de 40-50 %.

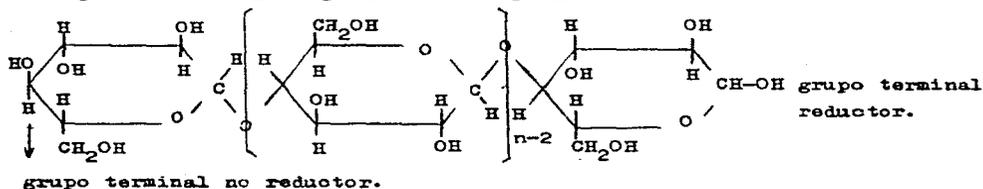
La hidrólisis ácida de la celulosa produce solamente glu - cosa , esta es considerada como la base unitaria para la configura - ción de la molécula de celulosa, en su forma piranosa -

tiene la siguiente configuración:



Para propósitos prácticos se considera que el peso molecular de la celulosa es igual a $162 \times GP$; (GP es el grado de polimerización, y se obtiene por hidrólisis ácida de la anhidro glucosa).

Se han encontrado valores de GP entre 1000 y 15000, que dan valores para el peso molecular de la celulosa de 162 000 a 4 430 000, dependiendo de la degradación de aquella.



Las reacciones químicas de la celulosa se pueden sintetizar en las siguientes:

Compuestos de adición con la celulosa.

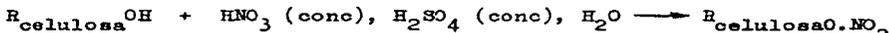
Reacciona con el hidróxido de sodio para formar álcali-celulosa.



En esta reacción el hidróxido de sodio (solución de 12 a 18 %) rompe los enlaces de hidrógeno para formar un compuesto complejo de adición. El álcali celulosa se utiliza en la industria para fabricar éteres de celulosa y xantatos.

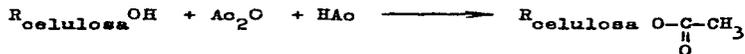
Esterificación.

Se lleva a cabo según la reacción esquemática siguiente:



Los nitratos de celulosa se emplean en la industria según sea su grado de nitración; alto para fabricar explosivos, medio para películas y bajo para la fabricación de plásticos.

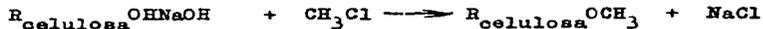
El más común de los éteres de celulosa es el acetato se obtiene haciendo reaccionar la celulosa con anhídrido acético ($\text{CH}_3\text{COOCOCH}_3$)



Este compuesto ha desplazado al nitrato de celulosa en la fabricación de plásticos y como fibra textil por ser menos inflamable.

Esterificación.

Como materia prima para la fabricación de los éteres de celulosa se emplea el álcali celulosa; un gran número de compuestos pueden inducir a la formación del éter, entre los que podemos citar a los siguientes: ácidos carboxílicos halogenados, sulfatos de alquilo, alquilhaluros etc.



Los ésteres de celulosa que tienen mayor importancia industrial son los siguientes:

Etil celulosa, carboxi metil celulosa e hidroxietil celulosa.

Se obtienen haciendo reaccionar álcali celulosa con: Cloruro de etilo ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Cl}$), ácido cloroacético ($\text{Cl-CH}_2\text{-COOH}$) y óxido de etileno $\text{CH}_2 - \overset{\text{O}}{\text{C}} - \text{CH}_2$ respectivamente.

Los ésteres de celulosa se emplean en gran escala en la industria alimenticia y para la fabricación de material fotográfico.

LIGNINA.

La lignina representa de 20-40 % en peso de la madera, hasta la fecha no se ha encontrado aislada en la naturaleza.

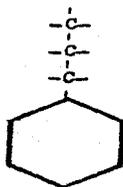
De acuerdo a las últimas investigaciones no se ha podido aislar en el Laboratorio con alto rendimiento, ello es debido a la fuerte degradación que sufre al intentarlo.

Químicamente, la lignina tiene cierto vínculo con las hemice-lulosas, aunque a la fecha no se ha podido probar esto.

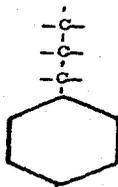
Las ligninas de las maderas duras y blandas tiene diferencias muy notables en la configuración de sus moléculas.

Los grupos básicos estructurales de la molécula de lignina -- según las teorías de Freudenberg, Mc Carty y Adler son las siguientes :

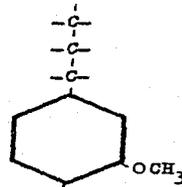
Unidades básicas segun Freudenberg para la configuración de la molécula de lignina.



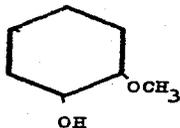
fenil-propano



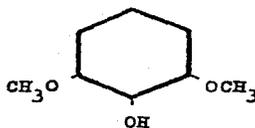
p-hidroxi fenil propano



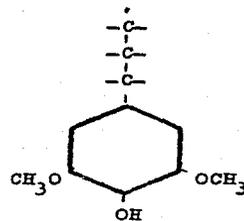
guayacil-propano



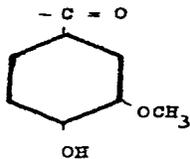
guayacil



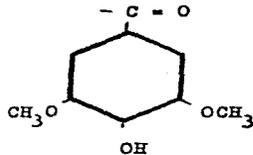
siringil



siringil-propano



vainillin



siringil-aldehido.

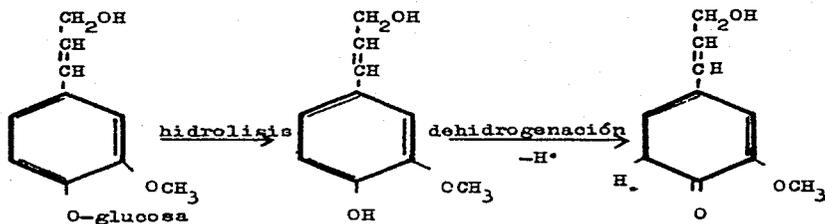
La unión de las unidades estructurales básicas, para la formación de la molécula de lignina, se puede explicar como sigue:

La hidrólisis enzimática de los enlaces glucosídicos del coniferín (figura 1), produce alcohol coniferílico, el cual se polimeriza por dehidrogenación enzimática.

fig 1

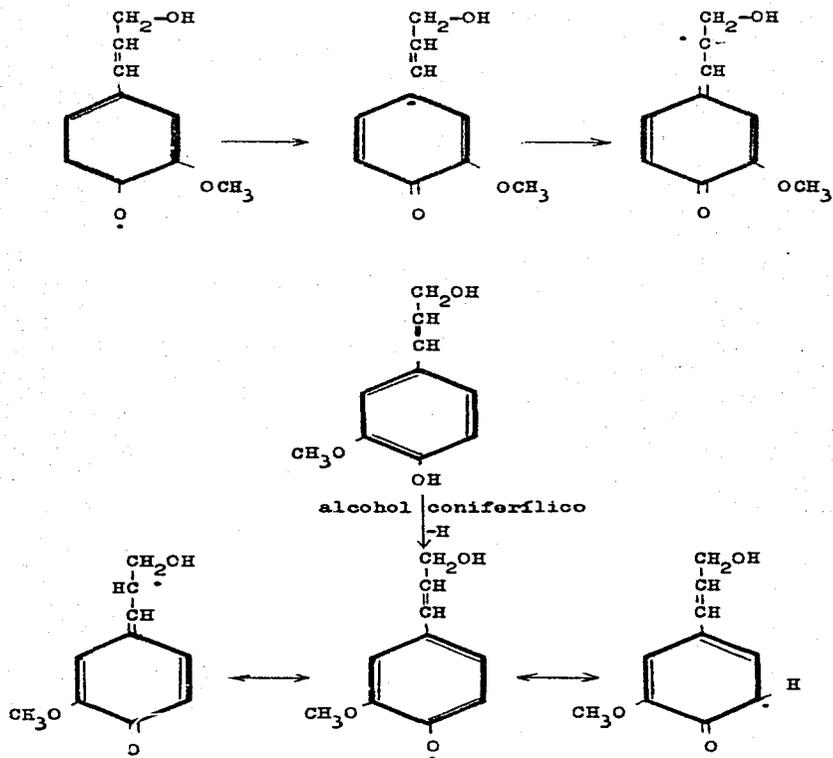
coniferín

alcohol coniferílico



De acuerdo con otra teoría la polimerización se lleva a cabo mediante la combinación de radicales libres y mecanismos de adición (fig 2), con estos conceptos el polímero se forma por la unión de las unidades estructurales básicas por medio de enlaces de carbón a carbón y por ruptura de los puentes de oxígeno.

figura # 2



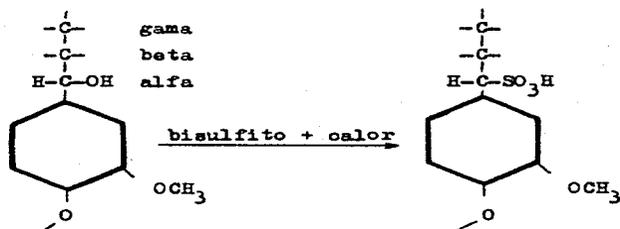
Sulfonación de la lignina.

En el proceso de obtención de celulosa sulfito, la lignina de la madera se transforma en ácido lignosulfónico.

Los mecanismos de las reacciones que se llevan a cabo en la sulfonación no son aun del todo conocidas. Se supone que se llevan a cabo, además de la sulfonación, reacciones que implican hidrólisis y condensación ácidas.

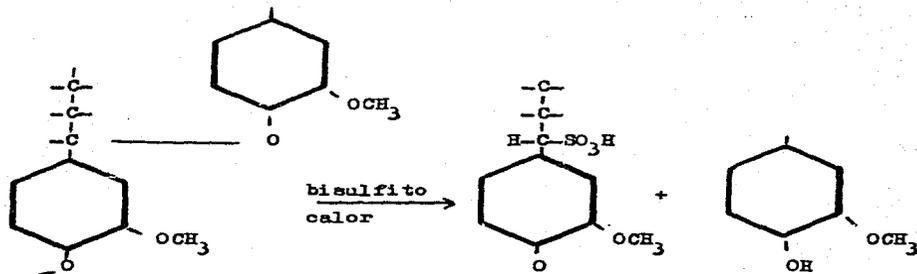
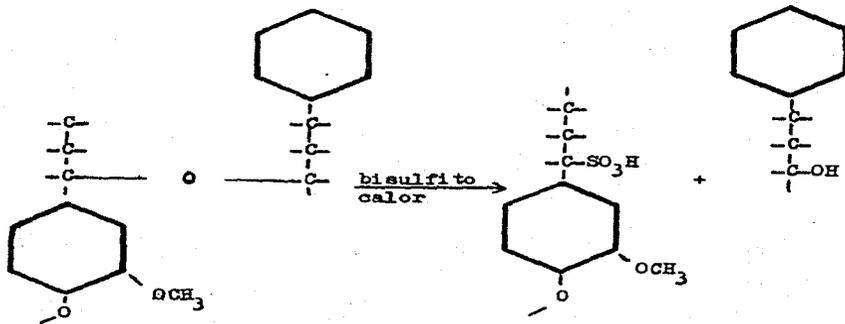
De acuerdo a los conceptos de Adler y Lindgren, la sulfonación se lleva a cabo de la siguiente manera:

1 - Substitución de hidroxilos alifáticos.



El orden de reactividad es: alfa-OH > beta-OH > gama-OH

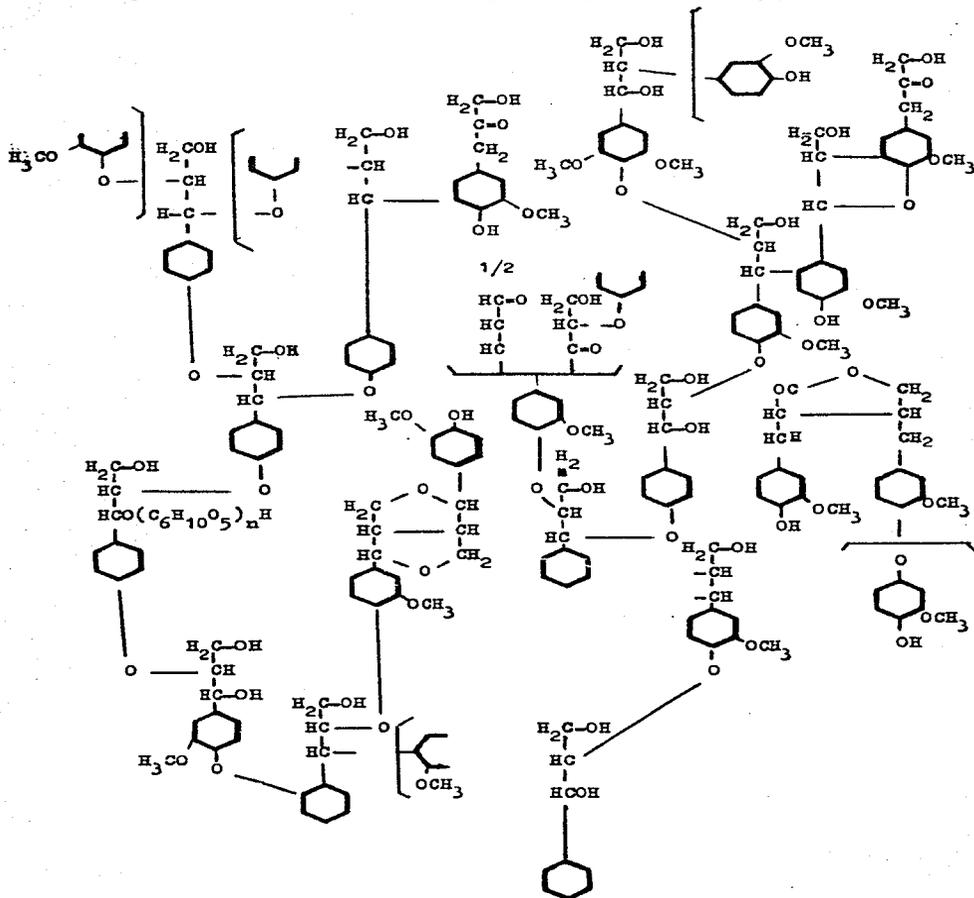
2.- Escisión del enlace etéreo.



3.- Adición a un grupo etilénico.



Configuración de la molécula de lignina según Freudenberg y Harkin.



Otras reacciones químicas de la lignina.

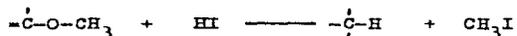
1 - Reacciones de grupos funcionales.

Los radicales hidroxilo reaccionan fácilmente con los cloruros de acilo ($R\text{-COCl}$) y con los anhídridos ($R\text{-CO-OC-R}$), efectuándose la esterificación correspondiente. Por cada unidad estructural, un grupo acilo penetra; estos pueden reaccionar tanto con los hidroxilos alifáticos como aromáticos y se separan por hidrólisis ó saponificación.

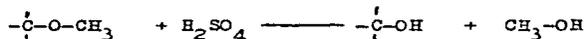
La esterificación se puede llevar a cabo con diazo metano (N_2CH_2 ; FM 42.03) ó con sulfato de dimetilo $(CH_3)_2SO_4$; FM 126.11

La ruptura del puente de oxígeno puede efectuarse de tres maneras diferentes:

a - Con ácido iodhídrico. (Método Zeisel para cuantificar lignina)



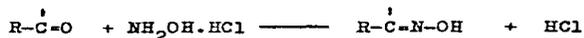
b - Con ácido sulfúrico. El metanol liberado puede ser medido cuantitativamente.



c - Con álcali y sulfuro de sodio.



Los radicales carbonilo se encuentran en pequeña cantidad en la lignina. Reaccionan con el clorhidrato de hidroxil amina formando un derivado hidroxilamina lignina.

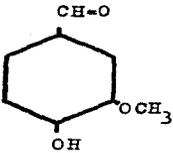
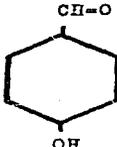


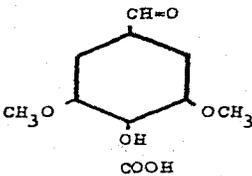
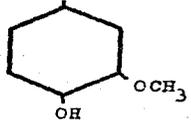
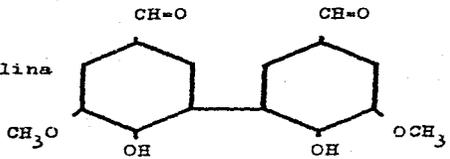
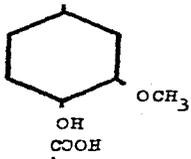
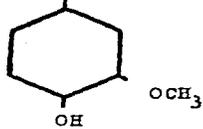
2 - Reacciones de oxidación.

Se llevan a cabo al tratar los lignosulfonatos con solución de sosa caústica a presión y temperaturas elevadas, utilizando como catalizador óxido cúprico (CuO , FM 79.57), óxido mercurico (HgO , FM 216.61) ú óxido de plata (Ag_2O , FM 231.76).

Freudenberg utilizó como agente oxidante nitrobeneno ob - teniendo buenos rendimientos de fenoles como el siringil aldehido y la vainillina.

En otro estudio realizado por Leopold, tratando madera de pinabete con benceno, después con nitrobeneno en solución de sosa a 180°C durante dos horas en autoclave rotatorio, se obtuvieron e identificaron los siguientes productos:

compuesto	fórmula	rendimiento
vainillina		27.5 %
p-hidroxibenzaldehido		0.25 %

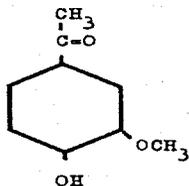
Compuesto	fórmula	rendimiento
siringil aldehído		0.06 %
formil vainillina		0.23 "
dehidrodivainillina		0.8 "
guayacol		-
ácido vainílico		4.8 "

compuesto

fórmula

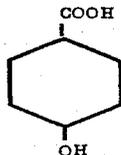
rendimiento

acetovainillona



0.05 "

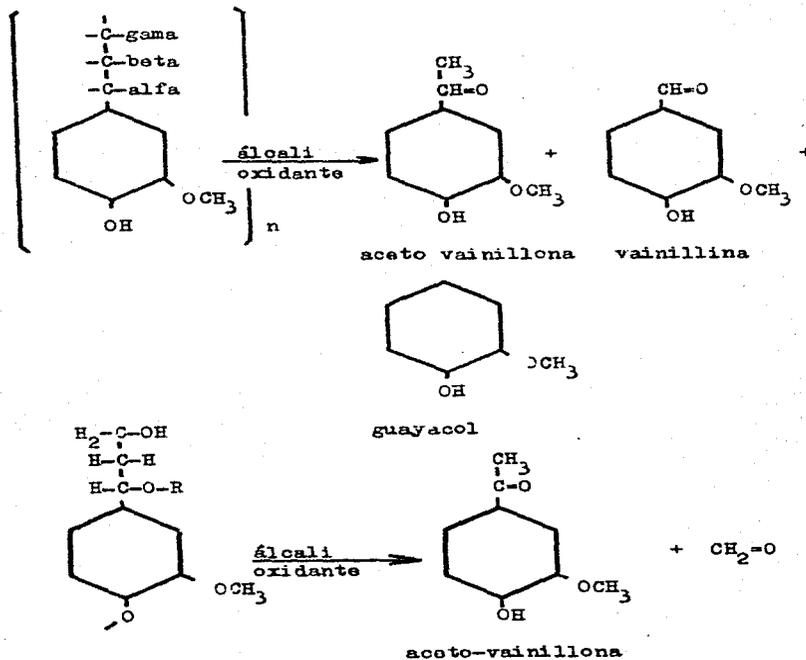
ácido p-hidroxibenzoico



Como base para calcular los rendimientos anteriores se toma el peso de lignina original.

El polímero de lignina sometido a oxidación en medio alcalino, ocasiona la pérdida de uno, dos ó tres átomos de carbono en la unidad guayacil propano.

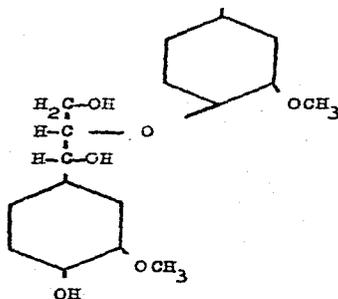
Las siguientes reacciones esquemáticas definen claramente lo anterior:



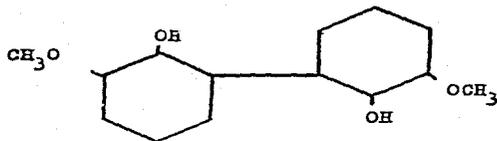
3 - Reacciones que implican hidrólisis.

En capítulos anteriores hemos mencionado las unidades estructurales para la configuración de la molécula del polímero de lignina dichas unidades se unen en su gran mayoría por medio de enlaces tipo éter. También existen aunque en menor proporción las uniones :

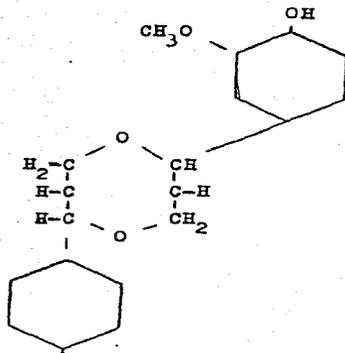
a - aril-alfilicas



b - aril-arilicas

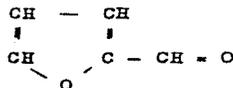


c - alkil-alfilicas

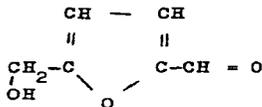


Dichos enlaces son resistentes a la hidrólisis ácida. Sin embargo Goldschmid al tratar harina de madera de abeto del oeste, exenta de la parte soluble en solventes neutros; con agua a 175° C durante 45 minutos, obtuvo pequeñas cantidades de los siguientes compuestos :

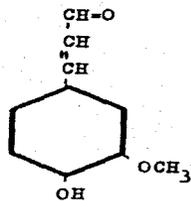
1 - Furfural



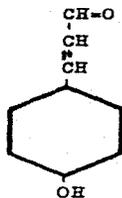
2 - 5 hidroximetil-furfural.



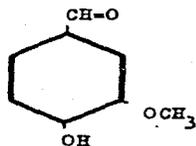
3 - Conifer-aldehido



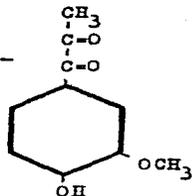
4 - Cumaral-aldehido



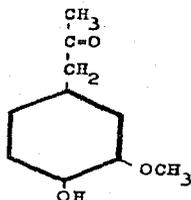
5 - Vainillina



6 - Metil vainilloil-cetona.



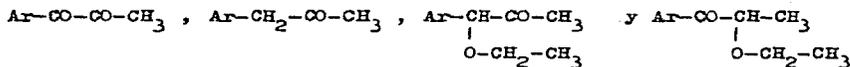
7 - Guayacil cetona.



Además de los compuestos arriba mencionados se identificaron en proporción considerable, azúcares y oligosacáridos.

En este experimento, el ácido causante de la hidrólisis proviene únicamente del que contiene la madera.

Hibert utilizó como solución hidrolizante una mezcla de etanol y ácido clorhídrico: trató harina de madera de pinabete, obteniendo un rendimiento de 5 %; basado en peso de lignina original. Se identificaron los siguientes compuestos:

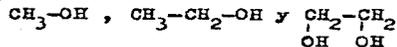


4 - Hidrogenación ó hidrogenolisis.

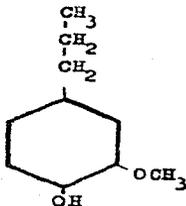
Generalmente, la hidrogenación va acompañada de hidrólisis, es por esta razón que los alcoholes y fenoles sencillos que se obtienen en la reacción, son originados por ruptura hidrolítica, seguida de hidrogenación. Esta puede ser básica, ácida ó neutra, con ó sin catalizador. Los productos obtenidos dependen de dichas condiciones.

Las reacciones principales que ocurren son:

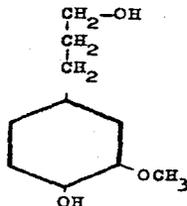
a - Ruptura de carbonos de cadenas laterales con liberación de alcoholes alifáticos.



b - Saturación parcial ó completa de cadenas propílicas laterales.

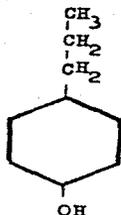


guayacil propano



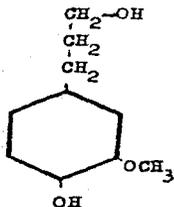
guayacil propanol

c - Saturación de nucleos aromáticos.

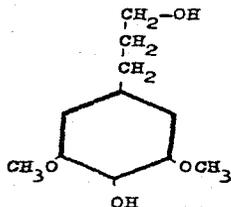


Schuerch y colaboradores efectuaron un trabajo de experimentación, el cual consiste en tratar astillas de madera dura con álcali-acuoso a una presión de hidrógeno entre 28 y 42 kg/cm², utilizando - como catalizador níquel Raney. Obtuvieron una pulpa de color claro-

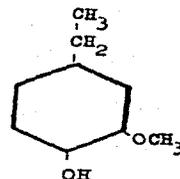
El 40 % de aquella, la forman compuestos volátiles destilables de bajo peso molecular. Se han identificado los siguientes compuestos :



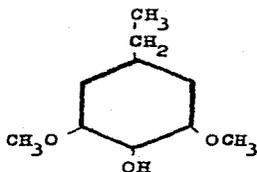
guayacil propanol



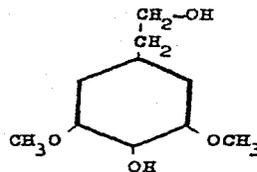
siringil propanol



guayacil etano



siringil etano



siringil etanol.

5 - Halogenación

Estas reacciones son importantes ya que son la base para la eliminación de la lignina en el blanqueo de celulosa, dependiendo del solvente, pH y temperatura.

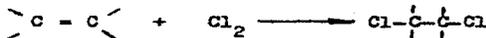
Las reacciones principales son las siguientes:

a - Sustitución de hidrógenos insertados a carbonos alifáticos o aromáticos.

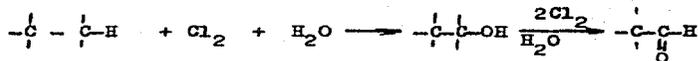




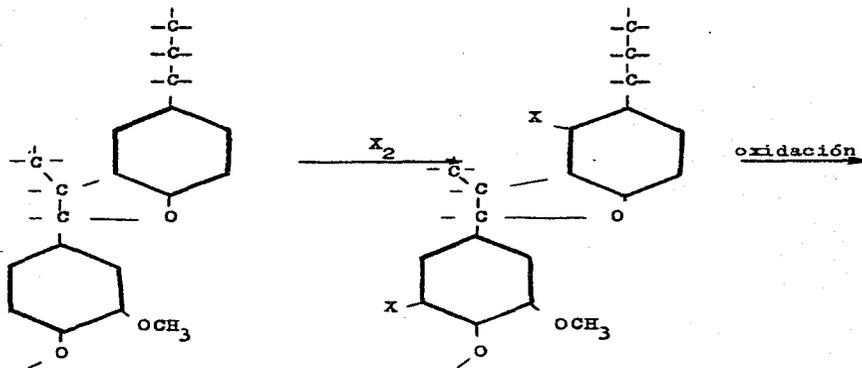
b - Adición a dobles ligaduras de carbón a carbón.

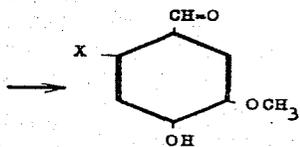


c - Oxidación de carbonos.

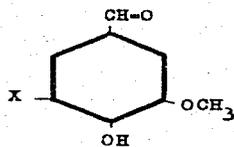


Se han identificado entre los productos de halogenación de las ligninas la 5-iodovainillina y la 6-bromo vainillina, provenientes de las reacciones siguientes:





6-bromo vainillina



5-Iodo vainillina

2 - Aprovechamiento del licor residual sulfítico.

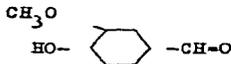
Se basa en la utilización de los dos componentes principales : -
carbohidratos y lignosulfonato de calcio. En algunos casos las hexosas
son fermentadas obteniéndose alcohol etílico u otros productos fermente
cibles dependiendo esto del tipo de levadura empleada.

En algunos casos los carbohidratos son usados para la fabricación
de levaduras ó como forraje.

A partir del lignosulfonato de calcio se obtiene vainillina, de -
acuerdo al método Marathon- Howard, que se describe someramente a conti
nuación:

Primero se precipita el lignosulfonato de calcio con lechada de -
cal, se filtra al vacío, luego se hace reaccionar a presión con solu -
ción de sosa de 2-3 %. La vainillina en forma de su sal sódica se ex -
trae con butanol, a continuación se trata con SO₂ para precipitar los -
componentes fenólicos. La vainillina en solución se filtra, tratand
se a continuación con ácido sulfúrico diluido para expeler el SO₂ en -
exceso. La vainillina es purificada por destilación al alto vacío.

Su fórmula química es la siguiente:



Se ha demostrado que por hidrogenación catalítica del licor re -
sidual sulfítico se obtienen más de 50 % de una mezcla de ciclopentanos
ciclo hexanos y homólogos de peso molecular más alto, los cuales pueden
ser empleados como solventes.

En los procesos fermentativos el licor residual tal y como se obtiene en las fábricas de celulosa, puede ser utilizado, sin embargo en muchos otros casos debe ser concentrado para obtener un jarabe espeso con 50 % de sólidos, que se conoce con el nombre de "liquido de lignina".

El licor residual sulfítico algunas veces se seca hasta obtener un polvo que se conoce con el nombre de "brea de lignina".

Los dos componentes principales ya mencionados tienen propiedades diferentes aun cuando ambos son solubles en agua. El LSCa seco es un polvo de color crema, ligero y no higroscópico, insoluble en cualquier solvente orgánico.

Los carbohidratos cuando son concentrados, producen un jarabe muy higroscópico. La mezcla de ambos compuestos hace que las propiedades de uno, estén influenciadas por las del otro.

Las propiedades coloidales del licor sulfítico lo hacen apropiado para la preparación de emulsiones acuosas para insecticidas, asfálticas ó como detergente en la industria textil, también puede ser usado como agente dispersante en teñido.

La fabricación de jabones a partir del licor residual sulfítico ó utilizado este como detergente se basa en sus propiedades espumantes. Los jabones del ácido lignosulfónico son particularmente útiles en aguas sumamente duras.

Las sales del ácido lignosulfónico se usan también como curtientes. El LSCa asimismo puede ser utilizado en la industria de la construcción como agente dispersante, reduciendo la relación

aguarcemento, aumentando la durabilidad del concreto.

El ácido lignosulfónico cuando es calentado se vuelve insoluble en agua, esta propiedad y la presencia del grupo ácido sulfónico lo hacen útil en la obtención de un cambiador de cationes -- con empleo en tratamiento de aguas.

La presencia de un grupo hidrofílico (grupo sulfónico), -- hace difícil aunque no imposible su uso en la industria de los plásticos.

Otros usos de menor importancia son los siguientes:

Como agente flotante, separación acuosa de materiales, obtención de anilinas para impresión y en la industria de la cerámica.

A pesar del gran número de usos del licor residual sulfítico y del los lignosulfonatos, la cantidad que actualmente se aprovecha todavía es muy pequeña, esto es debido principalmente a que en la actualidad resulta costoso su beneficio y además que se pueden -- obtener materias primas mas baratas.

BIBLIOTECA CENTRAL
U. N. A. M.

3 - Subproductos de la digestión de la madera por el proceso al bisulfito.

Como se podría esperar en un proceso que implica el uso de una substancia tan compleja como lo es la madera, un gran número de compuestos se forman.

Han sido recuperados como subproductos, además de azúcares y bióxido de carbono, ácidos acético y fórmico, metanol y cimenol. Estos productos se forman en cantidades pequeñas y en la actualidad su recuperación industrial es limitada.

De los gases de alivio se ha recuperado cimenol crudo en cantidades que van de 0.36 kg a 1.0 kg por tonelada de pulpa. Este producto es un líquido aceitoso de color negro que contiene de 75 a 85 % de p-cimenol, el resto lo forman ácidos grasos, resinas y metil furfural.

Ácidos volátiles principalmente acético y fórmico se forman durante la digestión de la madera con los bisulfitos y son eliminados cuando la temperatura llega a 110°C. La cantidad de ácidos que se forman, varía de 2.6 % a 4.2 % de acético y de 0.4 a 0.9 % de fórmico (cantidades basadas en peso de madera seca.).

El ácido acético probablemente se forma de los grupos acetilo de los polisacáridos no celulósicos, el origen del fórmico es incierto.

Otro subproducto es el metanol, se forman 7 kg por tonelada de pulpa, esto equivale a 1.5 % sobre peso de madera seca. Parte de este metanol se elimina por las válvulas de alivio en forma de gas.

El metanol tiene su origen en los grupos metilo de la madera y la mayor parte de los grupos metoxilo de la lignina.

4 - Demanda bioquímica de oxígeno (generalidades).

La demanda de oxígeno de aguas de desague, aguas poluidas y de sechos industriales, es debida a la oxidación de tres clases de sustancias :

- 1 - Materia orgánica carbonosa, que es aprovechada como nutriente por los microorganismos aerobios.
- 2 - Materiales nitrogenados oxidables que se deriven de nitratos, amoníaco y nitrógeno orgánico, que sirven como nutrientes de bacterias específicas como Nitrosomonas - sp y Nitrobacter sp.
- 3 - Algunas sustancias reductoras como: hierro ferroso, sulfitos y sulfuros; que pueden reaccionar con el oxígeno disuelto.

En aguas de desecho domésticas sedimentadas, aguas poluidas y para la mayoría de los fines prácticos la demanda bioquímica de oxígeno se debe al primer grupo de sustancias.

En efluentes tratados biológicamente, una cierta cantidad de la demanda de oxígeno se debe a la oxidación de los compuestos mencionados en segundo término.

La oxidación de las sustancias de la clase tres, no se debe considerar como demanda bioquímica de oxígeno, a menos que la determinación se base en el contenido inicial de oxígeno.

La selección del inóculo, así como la técnica empleada son de primordial importancia.

El empleo de un inóculo inadecuado ocasiona el desarrollo de otros microorganismos que no son los que oxidan la mate - -

-ria orgánica específicamente.

También puede suceder que dicho inóculo no sea lo suficientemente activo como para que la oxidación de la materia orgánica carbonosa - transcurra normalmente. Generalmente se puede usar un agua parcialmente añejada, incubada en frasco abierto a 20°C por 36 hrs. También se puede utilizar el agua de un lago ó río que haya estado recibiendo determinado licor ó desecho industrial, esta técnica es la mas aconsejable, debido a que los microorganismos activos de la oxidación han tenido suficiente tiempo de adaptación a esas condiciones de vida.

En el presente estudio se utilizó el agua de los canales generales de desagüe de la Fábrica de Papel San Rafael SA., añejada en el Laboratorio hasta que el contenido de azúcares fuera lo suficientemente bajo, para que no afectara la concentración de las soluciones de carbohidrato : lignosulfonato de calcio.

Para probar la potencia de este inóculo, se efectuó la determinación de la DBO en muestras incubadas por cinco días, empleando soluciones de una mezcla de glucosa y ácido glutámico: 150 mg/lt de cada uno.-

El valor promedio obtenido fue de 226 mg/lt; la desviación normal para esta prueba es de 220 ± 10 mg/lt.

La determinación de la demanda de oxígeno se puede efectuar por medio del método manométrico tentativo.

Este método no debe substituir al bioquímico por dilución, debe emplearse como complemento del mismo y para determinar la velocidad de oxidación de los desechos cuando son mezclados con aguas no poluidas.

Con el método manométrico se pueden determinar las características de oxidación de los desechos como son :

efecto de la adición de nutrientes, ajuste de pH, uso de inóculos especiales y comportamiento al tratamiento biológico. Este método se basa en la medida directa de la utilización del oxígeno por las aguas de desecho industriales.

Se efectúa en recipientes herméticamente cerrados en atmósfera de aire u oxígeno a cualquier período de tiempo a temperatura y agitación constante.

La demanda de oxígeno se determina midiendo directamente la disminución del volumen en el aparato Sierp ó el cambio de presión a volumen constante en el aparato Warburg.

Al igual que en el método por diluciones se debe tener especial cuidado en obtener una muestra representativa del agua por analizar.

La formación de otros gases distintos del CO_2 ocasionan error lo mismo sucede cuando no se absorbe totalmente dicho gas.

Con el aparato Warburg se determinan valores de demanda de oxígeno entre 50 y 2300 mg/lt y con el aparato Sierp valores entre 250 y 10 000 mg/lt.

La cuantificación del oxígeno disuelto es la base de la determinación de la demanda bioquímica de oxígeno, las modificaciones al método básico Winkler son con el objeto de corregir interferencias que afecten dicha determinación.

Las modificaciones a este método son las siguientes:

1 - Al nitrato ; esta modificación elimina la interferencia causada por los nitritos, la cual es común en efluentes tratados biológicamente y en muestras incubadas para D B O .

2- Modificación Rideal-Steward, al permanganato: se emplea cuando la muestra está contaminada con hierro ferroso. Para muestras que contienen mas de 5 mg/lit de hierro férrico se adiciona una solución de fluoruro de potasio.

3- Modificación álcali-hipoclorito. Se emplea en muestras que contienen sustancias reductoras tales como SO_2 , tiosulfatos, δ cloro libre, hipocloritos etc.

4- Modificación de la floculación con alumbre: Se emplea en muestras que contienen sólidos en suspensión.

5- Modificación de Theirault: Se emplea en muestras que contienen materia orgánica que se oxida fácilmente al pH del tratamiento álcali-ioduro.

5- Modificación Pomeroy-Kirshaman-Alsterberg: Se usa en muestras que contiene materia orgánica, o que estén sobresaturadas de oxígeno.

III - OBTENCION EN EL LABORATORIO DEL LIGNOSULFONATO DE CALCIO.

El licor residual sulfítico (aproximadamente 5 lts), se trató a temperatura ambiente con solución de hidróxido de calcio, más ó menos 120 gr/lt de licor, hasta ajustar el pH a 10.5 con potenciómetro-

Se precipitó una mezcla de lignosulfonato de calcio, azúcares-parcialmente descompuestos, sulfito de calcio etc. Se filtró al vacío, empleando para tal fin un Buchner, matraz para vacío de 2 lts y papel filtro de porosidad media, el precipitado se desechó.

El filtrado se trató en un segundo paso con mas solución clara de hidróxido de calcio, hasta ajustar el pH a 11.0, se agitó durante media hora. En este paso precipita el resto del lignosulfonato de calcio, el cual es separado por filtración, se lava con una cantidad mínima de agua destilada fría, hasta que las aguas de lavado estuvieran exentas de azúcares.

El lignosulfonato de calcio obtenido se secó en la estufa a 60° durante 48 hrs, se dejó enfriar en el desecador y se molió en mortero a malla 100, resultando un polvo de color crema.

La pureza de este compuesto se determinó de acuerdo al método descrito en el Capítulo IV. El resultado fue de 98.5 % de LSCa.

IV - DESCRIPCION DEL METODO DE EXPERIMENTACION

Análisis químico al agua que se utilizó como inóculo.

1 - Materia en suspensión.

1.0 Principio.

La materia suspendida se determina filtrando una cantidad - adecuada de muestra, como medio filtrante se puede utilizar un crisol Gooch con asbestos ó un crisol de vidrio con fondo de porcelana porosa. Para aguas de desecho industriales, son suficientes 100 ml de muestra original.

2.0 Material, equipo y aparatos.

- 2.1 crisoles Gooch de 35 ml
- 2.2 alargaderas de hule.
- 2.3 matraz para vacío de 500 ml
- 2.4 equipo usual de laboratorio.

3.0 Reactivos.

- 3.1 suspensión de asbestos, longitud media, aproximadamente 10 gr/lt en agua.

4.0 Operatoria.

Para preparar los crisoles Gooch se procedió a hacer una suspensión de asbestos, aproximadamente 10 gr/lt en agua, se agregó - esta, más ó menos hasta 2/3 partes del volumen del crisol, aplicando vacío, una vez que no quedó líquido, por medio de una varilla de vidrio con punta de hule, se aplanó la capa de asbestos formada. Se lavó con suficiente agua destilada, observándose a través de la capa de asbestos por si hubiera quedado algún poro, se metió a la estufa - a secar durante 2 horas a 100-105 ° C, se enfrió en el desecador y se -

pesó. Se filtraron 100 ml de muestra original a través del Gooch, - aplicando vacío . La materia suspendida se lavó con aproximadamente- 200 ml de agua destilada caliente, se puso a secar en la estufa durante tres horas, se enfrió en el desecador y pesó.

5.0 Cálculos.

mg/lt materia suspendida -

$$\frac{\text{peso crisol con carga (gr)} - \text{peso crisol vacío (gr)}}{\text{ml de muestra}} \times 10^6$$

$$- \frac{30.4280 - 30.4007}{100} \times 10^6$$

$$- 273$$

2 - Contenido de acidez ó alcalinidad.

1.0 Principio.

La alcalinidad está dada en las aguas de desecho, naturales negras etc, por los siguientes aniones: hidróxidos, carbonatos y bicarbonatos. Se determina por titulación por medio de una solución de ácido sulfúrico ó clorhídrico 0.1 N, empleando como indicadores solución alcohólica de fenolftaleina y anaranjado de metilo

La acidez es debida a ácidos débiles y fuertes que son descargados como desechos en ríos, lagos y desagües. Se determina por medio de una solución 0.1 N de hidróxido de sodio, utilizando ya sea solución alcohólica de fenolftaleina ó anaranjado de metilo.

La muestra de agua que se va a utilizar como inóculo, es una agua de desecho que está contaminada con aguas residuales de las siguientes plantas: celulosa sulfito y kraft, pasta mecánica, descortezadoras, máquinas de papel, calderas, aguas negras etc.

La determinación preliminar de pH con papel indicador dió entre 5 y 6, por lo que el método que se aplicó fue para la determinación de acidez a la fenolftaleina.

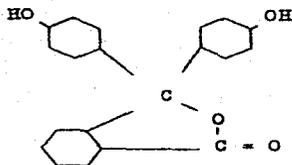
2.0 Reactivos y soluciones.

2.1 Solución alcohólica de fenolftaleina: preparación.

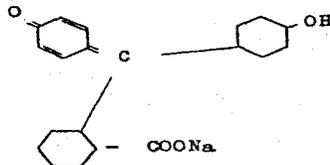
Con este indicador se pueden titular ácidos orgánicos e inorgánicos así como bases fuertes; no se debe emplear para titular bases débiles como el hidróxido de amonio, su cambio de estructura se puede representar como sigue:



forma incolora



sal sódica roja

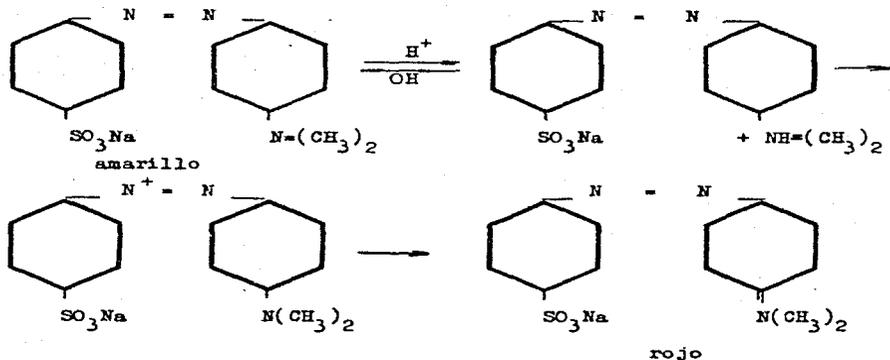


Su rango de vire va de 8.3 a 10 de pH, siendo incolora abajo de 8.3 y roja arriba de este punto.

Para preparar este indicador se disolvieron 5 gr del indicador en 500 ml de alcohol etílico, luego se agregaron 500 ml de agua, por último se agregaron unas gotas de sosa 0.02 N hasta que hubo aparecido un ligero color rojo.

2.2 Indicador de anaranjado de metilo.

Su fórmula química es : $(\text{CH}_3)_2\text{N C}_6\text{H}_4\text{N}:\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$ y su nombre p-dimetil amido-azobenzol sulfonato sódico. Su cambio de estructura es la siguiente:



Para preparar este indicador se pesaron 0.5 gr , se disolvieron en agua y aforaron a un litro.

2.3 Solución de hidróxido de sodio 0.02 N.

El peso equivalente de esta base es igual a su peso molecular; por lo que se pesaron 0.8 gr de sosa QP en lentejas disolviéndose y aforándose a un litro con agua destilada.

Pra titular esta solución se pesaron porciones exactas de aproximadamente 0.1 gr de biftalato de potasio (1 KDCO-C₆H₄-2-COOH). - pM = 204.23, el cual se secó a 105 °C durante una hora moliéndose en un mortero a malla # 100, el peso equivalente es igual a su peso molecular.

Titulación de la solución de sosa.

$$\text{normalidad} = \frac{\text{grs}}{\text{ml} \times \text{meq}}$$

$$\frac{0.1043}{20.6} = 0.005063 \qquad \frac{0.005063}{204.23} = 0.0247 \text{ N}$$

de donde :

peso de biftalato de potasio = 0.1043 gr
 volumen de sosa gastado = 20.6 ml
 meq del biftalato de potasio = 0.20423

3.0 Material, equipo y aparatos.

- 3.1 matraces erlenmeyer de 250 ml
- 3.2 bureta automática de 50 ml.
- 3.3 pipetas volumétricas de 50 y 100 ml
- 3.4 equipo usual de laboratorio.

4.0 Operatoria.

Para esta determinación se utilizaron 100 ml de muestra original, por medio de una pipeta se midió dicha cantidad pasando a un matraz erlenmeyer de 250 ml, se agregaron unas gotas de fenolftaleina, titulándose con la solución de sosa 0.0247 N, hasta aparición de un color rosa pálido.

5.0 Cálculos.

mg/lit acidez a la fenolftaleina, expresada como CaCO_3 =

$$\frac{\text{ml} \quad \times \quad \text{meq} \quad \times \quad \text{N} \quad \times \quad 10^6}{\text{ml de muestra}} \quad -$$

$$\frac{1.5 \quad \times \quad 0.050 \quad \times \quad 0.0247 \quad \times \quad 10^6}{100} \quad -$$

- 18.5 mg/lit

3- Determinación electrométrica de pH

1.0 Principio.

La determinación electrométrica, se basa en la medición de la diferencia de potencial δ del voltaje que se desarrolla entre - una solución tipo y una solución desconocida, se utilizan para tal- fin dos electrodos. Uno que es el electrodo medidor (de vidrio) - y el de referencia, el cual completa el par de medias celdas, el - más usado es el de calomel.

2.0 Equipo y aparatos.

2.1 Potenciómetro

2.2 vasos de precipitado de 400 ml

2.3 termómetro de 0 a 100°C.

2.4 Equipo usual de Laboratorio.

3.0 Operatoria.

Para llevar a cabo esta determinación se conectó el aparato 15 minutos antes de efectuar la determinación propiamente dicha. Se lavaron los electrodos con agua destilada y se secaron con papel.

Se sumergieron en solución buffer con pH de 6.86, efectuán do corrección por temperatura de acuerdo a la tabla siguiente:

temperatura °C	pH
5	6.95
10	6.92
15	6.90
20	6.88
25	6.86
30	6.84

Se oprimió el botón de pH, se dejó que la aguja se estabilizara, se efectuó la corrección por temperatura de la solución al momento de tomar la lectura.

Se retiró el vaso que contenía la solución buffer, lavándose y secándose los electrodos.

En un vaso de 400 ml se pusieron 100 ml de muestra, se sumergieron los electrodos en la solución, se hizo el ajuste por temperatura y se oprimió el botón de pH, se tomó la lectura hasta que la aguja se hubo estabilizado.

La muestra dió un pH de 5.8

4 - Determinación de lignosulfonato de calcio.

1.0 Principio.

El lignosulfonato de calcio reacciona en medio ácido con la beta naftil amina para formar un precipitado de naftilamina-lignosulfonato de calcio, el cual se separa por filtración. Este método sólo es aplicable a la determinación de LSCa en maderas blandas.

2.0 Material y aparatos.

- 2.1 vasos de precipitado de 400 y 600 ml.
- 2.2 pipetas volumétricas de 50 y 100 ml.
- 2.3 probetas de 100 y 250 ml.
- 2.4 equipo usual de laboratorio

3.0 Reactivos y soluciones.

3.1 Solución de beta naftilamina.

Se disolvieron 7.5 gr de este compuesto en 150 ml de HCl 3 N : para preparar un litro de dicho ácido se utilizaron 304 ml de HCl QP concentrado (30 % , d: 1.153 a 15°C).

3.2 Suspensión de asbestos de longitud media, en agua, aproximadamente 10 gr/lit

4.0 Operatoria.

Para esta determinación se utilizaron 100 ml de muestra original, se transfirieron a un vaso de precipitado de 400 ml, diluyendose con 100 ml de agua destilada, se hirvió hasta que el bióxido de azufre fue eliminado, el agua evaporada se fue reponiendo con pequeñas porciones de agua caliente. Se enfrió la solución a temperatura ambiente

se adicionaron 10 ml de solución de beta naftilamina, se cubrió el vaso con un vidrio de reloj, dejandose digerir en baño María durante una hora. El precipitado formado es naftilamina-lignosulfonato de calcio, empezó a coalescer a los pocos minutos cambiando su color de amarillo a café obscuro.

Se dejó enfriar la solución antes de decantar al crisol Gooch que previamente se había pesado en balanza analítica. Por medio de una varilla de vidrio con punta de hule se transfirió la totalidad del precipitado al crisol, empleando para tal fin 50 ml de agua destilada fría. El filtrado y aguas de lavado se guardaron para la determinación de azúcares totales.

El precipitado se secó al aire de un día para otro y luego en la estufa a 100-105 °C por tres horas, se enfrió en el desecador y se pesó.

5.0 Cálculos.

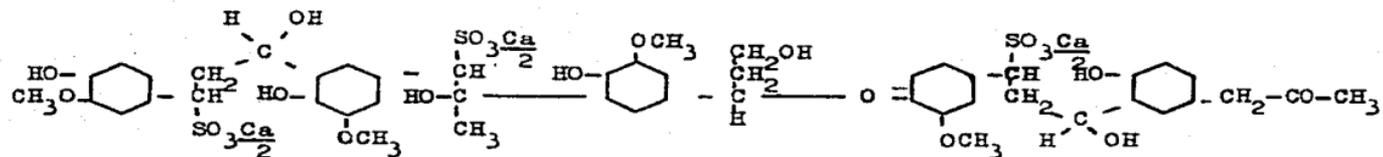
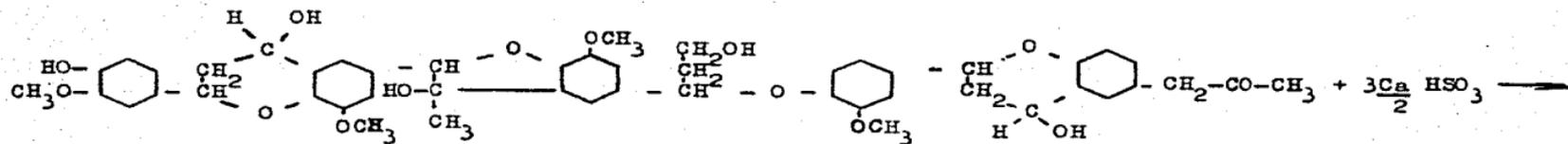
$$\text{mg/lt lignosulfonato de calcio} = \frac{0.2099 \times 0.687 \times 1.22 \times 10^6}{100}$$

de donde:

- 0.2099 = gr de precipitado de clorhidrato de naftilamina-LSCa
- 0.687 = factor gravimétrico para convertir clorhidrato de naftilamina-LSCa a lignosulfonato de calcio.
- 1.22 = factor que corresponde al LSCa que no precipitó (18%)
- 100 = volumen de muestra original empleada.

Reacciones que se efectúan en la determinación gravimétrica de lignosulfonato de calcio.

Lignina $C_{49}H_{52}O_{14}$; FM = 864



Lignosulfonato de calcio $C_{49}H_{52}O_{14} \cdot 3\text{HSO}_3\frac{\text{Ca}}{2}$ FM : 1167

5 - Determinación de azúcares reductores totales.

1.0 Principio.

Los azúcares reductores presentes en el licor residual - sulfítico son: glucosa, mannososa, galactosa, arabinosa y xilosa. Estos azúcares reducen al sulfato cúprico a óxido cuproso el cual se disuelve en solución ácida (H_2SO_4) de sulfato férrico, formándose sulfato - ferroso que se titula con solución de $KMnO_4$ 0.1 N.

2.0 Material, equipo y aparatos.

- 2.1 vasos de precipitado de 400 y 600 ml.
- 2.2 matraces erlenmeyer de 250 ml
- 2.3 pipetas volumétricas de 5, 10 y 25 ml.
- 2.4 equipo usual de laboratorio.

3.0 Reactivos y soluciones.

- 3.1 Solución "A" : Se disolvieron 68.5 gr de sulfato cúprico - pentahidrato en agua destilada, después de la disolución - se aforó a un litro.
- 3.2 Solución "B" : Se disolvieron 346 gr de sal de Rochelle- (tartrato tetrahidrato de sodio y potasio) $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ y 100 gr de sosa QP en lentejas, para ayudar a la disolución se calentó un poco, una vez fría la solución, se aforó a un litro con agua destilada.
- 3.3 Solución de sulfato férrico: Se disolvieron 50 gr de

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en 500 ml de agua destilada, luego se agregaron 100 ml de ac sulfúrico conc QP, después de que la solución se hubo enfriado, se aforó a un litro.

3.4 ácido clorhídrico diluido 1:3

3.5 Indicador anaranjado de metilo: $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}:\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$, el rango de vire de este indicador es de 3.1 a 4.4 y cambia del rojo al amarillo. Para prepararlo se pesaron 0.2 gr de dicho indicador, di solviéndose en 100 ml de agua caliente, se dejó enfriar y se filtró.

3.6 Solución de permanganato de potasio 0.1 N.

El permanganato de potasio es una sustancia oxidante que en medio ácido tiene cinco equivalentes, por lo cual para preparar un litro de solución 0.1 N, se pesaron 3.1 gr, disolviéndose y aforándose después de dejar reposar de un día para otro, previa filtración en lana de vidrio.

Para su titulación se procedió como sigue: Se pesaron porciones exactas de aproximadamente 0.2 gr de oxalato sódico, el cual fue previamente secado a la estufa a $100-105^\circ\text{C}$ durante 2 hrs-

Se agregaron al matraz que contiene el oxalato 100 ml de agua destilada y 5 ml de ácido sulfúrico concentrado QP, se calentó más o menos a 70°C , titulándose con la solución de permanganato contenido en una bureta de 50 ml. El punto final de la titulación lo dio la aparición de un color rosa pálido, que persistió por más de un minuto. Esta determinación se efectuó por triplicado.

Cálculos para obtener la normalidad de la solución de permanganato de potasio:

$$N = \frac{ST}{\text{ml } K \text{ meq}}$$

$$\frac{0.1213}{19.0} = 0.006384$$

$$\frac{0.006384}{0.067} = 0.09528 \text{ N}$$

de donde :

peso de oxalato de potasio	=	0.1213
solución de KMnO_4 utilizados	=	19.0
meq del oxalato de sodio	=	0.067

La reacción que se efectúa en la determinación de la normalidad del KMnO_4 es la siguiente:



4.0 Operatoria.

Se agregó al filtrado y aguas de lavado de la determinación de lignosulfonato de calcio, 25 ml de sosa al 5 % hasta que dió — reacción ligeramente alcalina. El precipitado que se formó, se — separó por filtración, se desechó despues de haberse lavado varias veces con agua.

El filtrado y aguas de lavado se acidularon ligeramente — con HCl diluido, para tal fin se utilizó papel indicador de pH.

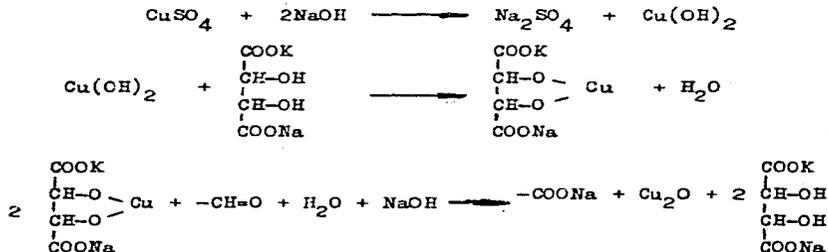
El líquido se concentró a aproximadamente 75 ml, se transfirió cuantitativamente a un vaso de precipitado de 400 ml y se —

dejó enfriar, luego fueron agregadas porciones de 20 ml de las soluciones "A" y "B", se calentó a ebullición en exactamente tres minutos agitando de vez en cuando, se prolongó el calentamiento por tres minutos, dejándose reposar 5 minutos. Se decantó el líquido a través de papel filtro de porosidad fina. El precipitado de óxido cuproso formado se lavó con porciones de 30 ml de agua caliente, dejando que se asentara antes de cada decantación.

El vaso que contiene el Cu_2O fue colocado debajo del embudo agregándose al papel filtro 20 ml de solución de sulfato férrico en porciones de 5 ml, el papel filtro fue lavado después de cada adición.

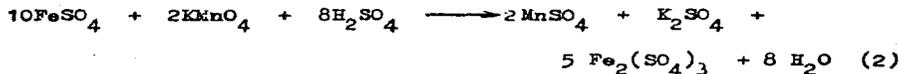
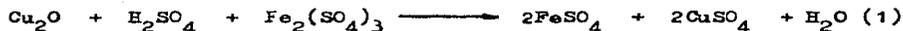
Cuando se hubo disuelto la totalidad del Cu_2O se tituló la solución de sulfato ferroso formada, con solución de KMnO_4 0.09528N hasta que se desarrolló un color rosa pálido.

5.0 Cálculos y reacciones:



El óxido cuproso formado según la reacción anterior, se disuelve en solución ácida (H_2SO_4) de sulfato férrico, el sulfato ferroso formado se titula con solución de KMnO_4 valorado.

Las reacciones que se llevan a cabo son las siguientes:



Para calcular el contenido de óxido cuproso, según el gasto de permanganato de potasio 0.09528 N, se tiene :

$$9.2 \times 0.07157 \times 0.09528 = 0.0627 \text{ grs Cu}_2\text{O}$$

de donde :

- 9.2 ml = volumen de KMnO_4 para oxidar al sulfato ferroso proveniente de la reacción (1).
- 0.07157 = meq del óxido cuproso: de acuerdo con la reacción (1) el cobre cambia su valencia de 1^+ a 2^+ , por lo que su peso equivalente será igual a su peso molecular dividido entre el número de átomos de cobre en la molécula.
- 0.09528 = normalidad de la solución de permanganato de potasio.

Según tablas Munson-Walker (A O A C); 0.0627 grs de Cu_2O equivalen a 26.7 mg de dextrosa anhidra.

Expresando los resultados en gr/lit y de acuerdo a la muestra empleada:

$$\frac{0.0267 \times 1000}{100} = 0.267 \text{ gr/lit}$$

6 - Determinación de pentosas.

1.0 Principio.

La destilación ácida del licor residual sulfítico produce furfural, que proviene tanto de las pentosas presentes, como del furfural que contiene dicho licor.

2.0 Material, equipo y aparatos.

- 2.1 matraz de destilación de 250 ml
- 2.2 refrigerante
- 2.3 embudo de separación graduado
- 2.4 probetas de 50, 100 y 500 ml
- 2.5 pipetas volumétricas de 10, 25 y 50 ml
- 2.6 equipo usual de laboratorio.

3.0 Reactivos y soluciones.

- 3.1 Solución de HCl al 12 %: a 800 ml de agua se agregan 400 ml de ácido clorhídrico concentrado QP de 31 %, se agitó.

Para determinar su concentración se procedió como sigue:

Se pesaron 4.8743 grs de muestra y se titularon con solución de sosa 1.012 N, empleando solución alcohólica de fenolftaleína como indicador, el cambio de color de este indicador es de incoloro a rosa. El gasto de sosa fue de 12.6 ml. De donde:

$$\frac{12.6 \times 0.0365 \times 1.012 \times 100}{4.8743} = 9.5 \%$$

0.0365 meq del HCl

Para corregir esta solución que debe ser de 12 %, se utilizó HCl de 30 .6 % :

$$\begin{array}{r}
 30.6 \quad \quad 2.5 \\
 \quad \quad \backslash \quad / \\
 \quad \quad 12 \\
 \quad \quad / \quad \backslash \\
 9.5 \quad \quad 18.6 \\
 \quad \quad \quad \quad \underline{27.1}
 \end{array}$$

$$\frac{2.5 \times 100}{27.1} = 11.8 \text{ partes en peso de HCl de } 30.6 \%$$

$$\frac{18.6 \times 100}{27.1} = 88.2 \text{ partes en peso de HCl de } 9.5 \%$$

Comprobación de la mezcla:

$$\frac{14.6 \times 0.0365 \times 1.012 \times 100}{4.4942} = 12.0 \% \text{ HCl}$$

3.2 Solución de floroglucinol.

Para preparar esta solución se disolvieron 5.5 grs de -
1, 3, 5 benceno triol en 750 ml de HCl de 12 %, se filtró
justo antes de utilizarse.

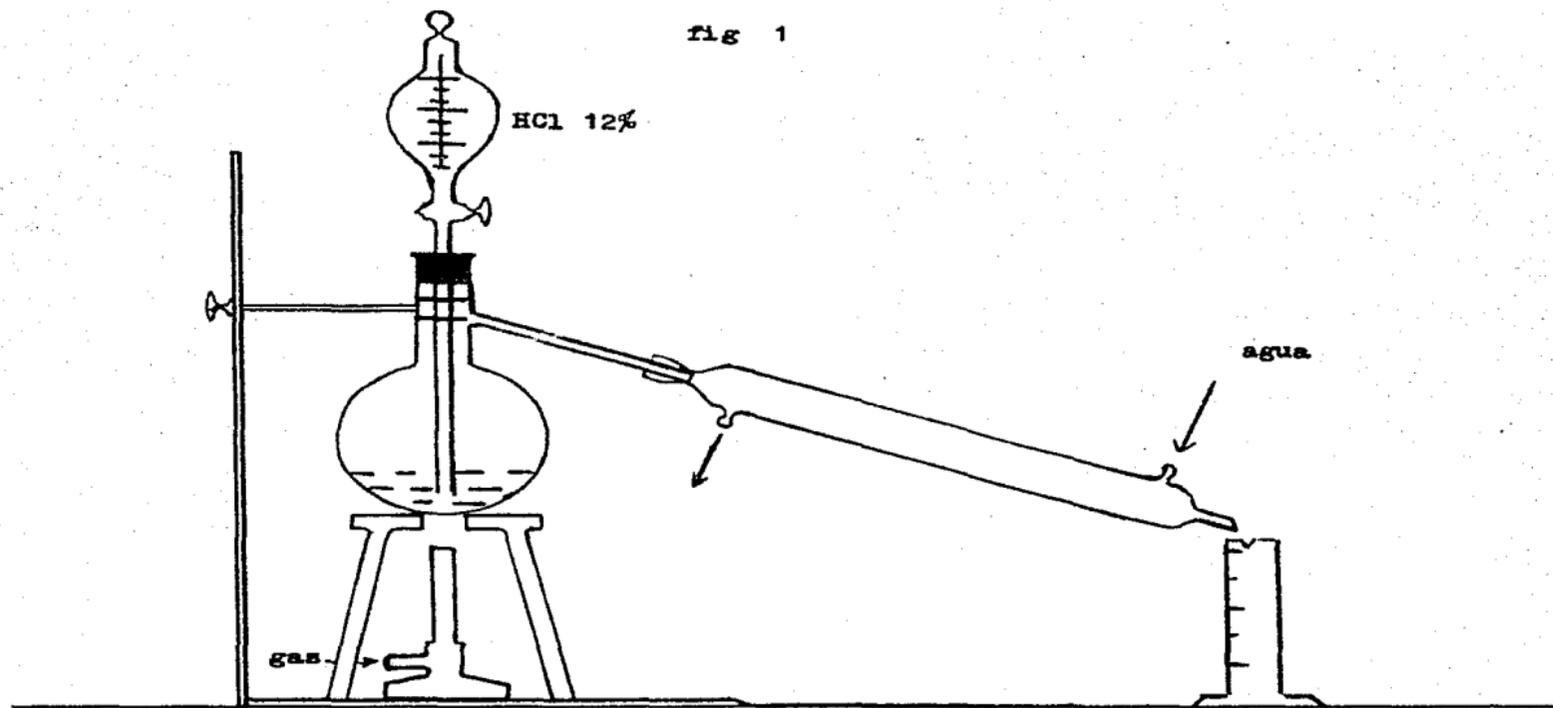
3.3 Parafina de uso analítico.

3.4 Fibra de asbestos de longitud media.

4.0 Operatoria.

En un matríz de destilación se pusieron 100 ml de muestra
original, montándose el aparato indicado en la figura 1, después

fig 1



APARATO PARA LA DESTILACION EN MEDIO ACIDO DEL LICOR SULFITICO

se adicionó un gramo de parafina, 19 ml de HCl concentrado QP y 31 ml de HCl de 12 %, se puso a destilar a fuego lento, recibiendo el destilado (previamente filtrado) en una probeta de 500 ml, cuando se hubieron recolectado 30 ml de líquido, se adicionó por medio del embudo colocado en la parte superior 30 ml de HCl de 12 %, continuándose el calentamiento a fuego lento, hasta recolectar otros 30 ml de líquido, adicionándose nuevamente 30 ml más de HCl de 12 %. Esta operación se repitió hasta que se recolectaron 360 ml de destilado.

El líquido obtenido se pasó a un vaso de precipitado de 600 ml agregándose 40 ml de solución de floroglucina y 100 ml de HCl concentrado, dejándose reposar de un día para otro.

El precipitado de furfural-floroglúcido se filtró en Gooch y se lavó con exactamente 150 ml de agua destilada fría, luego se secó en la estufa a 100-105°C durante 2 1/2 hrs, se enfrió en el desecador y se pesó.

5.0 Cálculos y reacciones.

Primero se calculó el contenido de furfural total:

$$\begin{aligned}
 \text{Furfural total en gr/lt} &= (0.0276 + 0.0052) \times 0.517 \times \frac{1000}{100} \\
 &= 0.0328 \times 0.517 \times 10 \\
 &= 0.1695
 \end{aligned}$$

de donde:

$$0.0276 = \text{grs de furfural-floroglúcido}$$

6 - Determinación de furfural libre.

1.0 Principio.

El furfural se determina cuantitativamente, aprovechando la propiedad de que puede ser arrastrado con vapor de agua, posteriormente se precipita en medio fuertemente ácido (HCl) con floroglucina.

2.0 Material, equipo y aparatos.

2.1 aparato de destilación similar al empleado para la determinación de pentosas.

2.2 equipo usual de laboratorio.

3.0 Reactivos y soluciones.

3.1 ácido clorhídrico concentrado QP.

3.2 Solución de floroglucina.

3.3 fibra de asbestos.

4.0 Operatoria.

Para llevar a cabo esta determinación, en el matraz de destilación indicado en la figura 1, se pusieron 100 ml de muestra, - se agregó una pequeña cantidad de parafina.

Se calentó a fuego moderado , recibiendo el destilado en una probeta de 500 ml. Cuando se recolectaron 30 ml de líquido, se agregó por medio del embudo de separación graduado, 30 ml de agua destilada, se repitió esta operación hasta que se hubieron recolectado 240 ml de líquido. Se pasó este a un vaso de precipitado de 600 ml, se agregaron 40 ml de ácido clorhídrico concentrado y 40 -

ml de floroglucina filtrada. Se dejó reposar de un día para otro y filtrando el precipitado en crisol Cocch, lavándolo con exactamente 150 ml de agua destilada fría. El crisol se puso a secar en la estufa a 100-105° C durante 2½ hrs, se enfrió en el desecador y se pesó.

5.0 Cálculos.

$$\begin{aligned} \text{furfural libre} &= (0.0116 + 0.0052) \times \frac{1000}{100} \times 0.517 \\ &= 0.0868 \text{ gr/lt} \end{aligned}$$

de donde:

- 0.0116 gr = furfural floroglúcido.
- 0.0052 " = furfural floroglúcido que se disuelve en aguas de lavado.
- 0.517 = factor gravimétrico para calcular furfural a partir de furfural floroglúcido.
- 100 ml = volumen de muestra original empleada.

7- Determinación de SO_2 libre.

1.0 Principio.

El bióxido de azufre se determina por titulación por retroceso con solución de iodo 0.1 N.

2.0 Material, equipo y aparatos.

2.1 pipetas volumétricas de 25 y 50 ml.

2.2 matraces erlenmeyer de 250 ml.

2.3 equipo usual de laboratorio.

3.0 Reactivos y soluciones.

3.1 Solución de iodo 0.1 N, preparación y titulación.

El peso equivalente del iodo es igual a su peso molecular, por lo que para preparar un litro de esta solución se pesaron 13 gr de iodo resublimado, se agregaron 40 gr de ioduro de potasio y 100 ml de agua, hasta que se hubo disuelto la totalidad del iodo se aforó a un litro. Al efectuarse la solubilización del iodo por medio del KI, se forma el triioduro de potasio, esta reacción es reversible por lo que al irse consumiendo el iodo la reacción se desplaza de derecha a izquierda hasta que se agota el iodo.

Titulación de la solución de iodo.

Se pesaron exactamente muestras de aproximadamente 0.2 gr de As_2O_3 (previamente secado en la estufa a $100-105^\circ\text{C}$) adicionando 50 ml de agua destilada y 0.5 gr de bicarbonato de sodio, se agitó hasta que se hubo disuelto el óxido ars

nioso, luego se tituló con la solución de iodo, casi al final de la reacción se agregaron unas gotas de almidón, se dió por terminada - la titulación cuando apareció un color azul.

Cálculos para conocer la normalidad:

$$\text{normalidad} = \frac{\text{gr}}{\text{ml} \times \text{meq}}$$

$$\frac{0.2143}{40.3} = 0.00531 \qquad \frac{0.00531}{0.04946} = 0.1075 \text{ N}$$

de donde :

- 0.2143 - gr de óxido arsenioso
- 40.3 ml - volumen de solución de iodo.
- 0.04946 - meq del As_2O_3 ; El arsénico en este óxido cambia su valencia de 3^+ a 5^+ (reacción #3), por lo que su peso equivalente será igual a su peso molecular dividido entre dos veces el número de átomos de arsénico.

3.2 Solución de tiosulfato de sodio (preparación y titulación).

Se pesaron 24.82 gr de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, se disolvieron en aproximadamente 500 ml de agua destilada fría recientemente hervida, luego se aforó a exactamente un litro, antes del aforo final se agregó un gramo de carbonato de sodio, esto es con el fin de evitar la descomposición de la solución, al ocurrir las reacciones siguientes:



Titulación de la solución de tiosulfato de sodio con $K_2Cr_2O_7$.

Se pesaron porciones exactas de aproximadamente 0.2 gr de dicromato de potasio (previamente se secó durante 2 hrs en la estufa a $100-105^\circ C$), se disolvieron en más ó menos 50 ml de agua destilada, adicionándose 10 ml de ácido sulfúrico diluido 1:5 y 2 gr de ioduro de potasio. El iodo liberado (reacciones 2 y 6) se titula con la solución de tiosulfato cuyo título se desconoce, casi al final de la reacción cuando el color amarillo de la solución era de una tonalidad muy baja, se agregaron unas gotas de almidón, continuándose la adición de la solución de tiosulfato hasta que hubo desaparecido el color azul.

Cálculo de la normalidad.

$$\frac{0.2146}{39.9} = 0.005378 \qquad \frac{0.005378}{0.04904} = 0.1096 N$$

de donde:

- 0.2146 - peso de dicromato de potasio.
- 39.9 ml - volumen gastado de la solución de tiosulfato.
- 0.04904 - miliequivalente del dicromato de potasio : de
- la reacción # 6; el equivalente de esta sal
es igual a la sexta parte de su peso molecular

3.3 Solución de almidón

Se pesaron 5 gr de almidón soluble, se hizo una masilla homogénea, aparte se pusieron a hervir 500 ml de agua destilada, la masilla se pasó al vaso continuándose la ebullición por dos minutos más.

4.0 Operatoria.

Para efectuar esta determinación se tomaron 25 ml de muestras pasándolos a un matraz erlenmeyer de 250 ml, se adicionaron 30 ml de agua helada y un exceso exactamente medido de solución de iodo valorado, se tituló por retroceso con solución 0.1096 N de tiosulfato de sodio, hacia el final de la reacción se agregaron unas gotas de almidón, continuandose la adición de tiosulfato hasta que hubo desaparecido el color azul.

5.0 Cálculos.

De acuerdo a la reacción (1), un ml de solución de iodo 0.1 normal equivale a 0.0032 gr de SO_2 .

$$10 \times 0.1073 = 1.073 \text{ ml de } \text{I}_2 \text{ normales.}$$

$$8.1 \times 0.1096 = 0.887 \text{ ml de tiosulfato normales.}$$

$$\text{restando tenemos :} \quad 0.186 \text{ ml de } \text{I}_2 \text{ normales.}$$

por lo tanto :

$$\frac{0.186 \times 0.032 \times 1 \times 10^6}{25} = 238 \text{ mg/lit } \text{SO}_2$$

6.0 Reacciones.

Para la determinación iodométrica del SO_2



Para la titulación del tiosulfato de sodio.





Para la titulación de iodo 0.1 N



8 - Determinación de SO_2 combinado.

1.0 Principio.

El SO_2 combinado es el que ha reaccionado con la materia orgánica (excepto con la lignina), y que es puesto en libertad con el tratamiento alcalino, el SO_2 liberado se titula con solución de iodo 0.1 N.

2.0 Material, equipo y aparatos.

2.1 matraces erlenmeyer de 250 ml

2.2 pipetas volumétricas de 25 y 50 ml.

2.3 equipo usual de laboratorio.

3.0 Reactivos y soluciones.

3.1 Solución de iodo 0.1 N.

3.2 Solución de tiosulfato de sodio 0.1 N

3.3 Solución diluida de ácido sulfúrico aproximadamente 25 %.

3.4 Solución de almidón.

3.5 Solución de sosa al 10 %

4.0 Operatoria.

Para efectuar esta determinación, se midieron con una pipeta -
25 ml de muestra original, pasándose a un matraz erlenmeyer de 250 ml
se agregaron 5 ml de solución de sosa al 10 %, se checó con papel -
indicador de pH, que la solución tuviera reacción alcalina, se dejó -
reposar a temperatura ambiente durante una hora. Después se neutra -
lizó con 5 ml de ácido sulfúrico diluido , previamente se agre -

gó un poco de hielo. Se adicionaron 10 ml de solución de iodo, se tituló el exceso con 7.5 ml de solución de tiosulfato de sodio - 0.1096 N , al final de la titulación cuando la solución presentaba un color amarillo paja se adicionaron unas gotas de almidón, continuándose la adición de tiosulfato hasta que hubo desaparecido el color azul.

5.0 Cálculos.

$$10 \times 0.1073 = 1.073 \text{ ml normales de iodo.}$$

$$7.5 \times 0.1096 = 0.822 \text{ ml normales de tiosulfato de sodio.}$$

$$\text{restando tenemos :} \quad 0.251 \text{ ml normales de iodo.}$$

$$\frac{0.251 \times 0.032 \times 1 \times 10^6}{25} = 321 \text{ mg/lt SO}_2 \text{ total}$$

restando el SO₂ libre obtenemos el SO₂ combinado :

$$321 - 238 = 83 \text{ mg/lt SO}_2 \text{ combinado.}$$

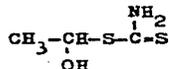
9 - Control del agua del agua de dilución.

El agua empleada para las diluciones en la determinación de la demanda bioquímica de oxígeno, fue previamente bidestilada, empleando para ello un aparato montado a base de material de vidrio Pyrex, las juntas fueron hechas con manguera de Tygón.

Para comprobar que dicha agua quedó exenta de cobre, se efectuó un análisis para determinar la presencia del mencionado metal, empleando para ello el método del Cuprethol, que se describe a continuación:

1.0 Principio .

Los iones cúpricos forman un quelato de color amarillo con el 2-hidroxietil-ditiocarbamato.



2.0 Material, equipo y aparatos.

2.1 Espectrocolorímetro Dr B. Lange.

2.2 Aparato para bidestilar agua.

2.3 Equipo usual de laboratorio.

3.0 Reactivos y soluciones.

3.1 Agua bidestilada exenta de cobre.

3.2 Solución concentrada de cobre.

Para preparar esta solución se pesaron 0.1 gr de chapa de - cobre electrolítico con una pureza de 99.99 % , se hizo reaccionar en un vaso de 400 ml en la campana de extracción con -

3 ml de HNO_3 concentrado (d: 1.513, 67.5 %). Después de la disolución se agregó un ml de H_2SO_4 de 98 %, d: 1.840¹⁵, se calentó hasta que se hubo disuelto el metal. Se enfrió y se adicionó agua, lavando tanto las paredes del vaso como el vidrio de reloj, pasando el contenido a un matraz aforado de un litro, se aforó a la marca y se agitó.

Un ml de esa solución equivale a 0.1 mg de cobre.

3.3 Solución diluida de cobre. 50 ml de la solución concentrada se diluyeron y aforaron a un litro; un ml de esta solución equivale a 0.005 mg de cobre.

3.4 Acido clorhídrico diluido 1:1.

3.5 Solución de pirofosfato de sodio.

Se disolvieron 30 gr de $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ en un litro de agua.

3.6 Solución de acetato de sodio.

Se disolvieron 400 gr de $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en 600 ml de agua.

3.7 Solución de Cuprethol.

Solución "A" : Se disolvieron 4 gr de dietanol amina en 200 ml de alcohol metílico; la fórmula de la dietanol amina es $(\text{HOCH}_2-\text{CH}_2)_2\text{NH}$.

Solución "B" : Se disolvieron 3 ml de bisulfuro de carbono : CS_2 , d: 1.266²⁰, en 200 ml de alcohol metílico.

Justo antes de cada determinación se mezclaban partes iguales de las soluciones "A" y "B" .

4.0 Operatoria.

Para construir la gráfica de concentración contra absorban-

cia, se prepararon los siguientes patrones, efectuando las lecturas a 435 mμ, tratándose de igual manera que las muestras.

cobre mg/lt	volumen de solución patrón diluida, para aforarse a 100 ml
0.000	0.00
0.025	0.50
0.050	1.00
0.100	2.00
0.150	3.00
0.200	4.00
0.300	6.00
0.400	8.00
0.500	10.00

A 100 ml de agua bidestilada se agregaron 0.5 ml de ácido - clorhídrico diluido, 2 ml de solución de pirofosfato y suficiente - solución de acetato de sodio hasta que la solución alcanzara un pH - de 5-6, se dejó reposar 5 minutos, adicionándose un ml de la solu - ción de Cuprethol.

Se agitó y se dejó reposar 20 minutos más. La solución no desarrolló ningún color, por lo que se dio como exenta de cobre.

10 - Demanda bioquímica de oxígeno. (método por dilución)

Se seleccionó este método por su exactitud (la desviación normal varía de 0.07 a 0.1 ml de tiosulfato de sodio 0.025 N) y además para estar en concordancia con las pruebas que se mencionan en el estudio "The microbial Oxidation of Carbohydrates in Presence of Calcium lignosulphonate".

El inóculo empleado para esta prueba fue el agua de los canales generales de desagüe de la Fábrica de Papel de San Rafael S.A. Edo de México, muestreada aproximadamente 2 Km aguas abajo de la planta y añejada a 20 °C hasta que el contenido de azúcares se redujera prácticamente a cero.

Dichos canales han estado recibiendo entre otros desechos los licores residuales de la planta de celulosa sulfito, por más de 30 años.

Por esa razón los microorganismos adaptados a esas condiciones de vida son los más indicados para ser utilizados como inóculo para la determinación de la demanda bioquímica de oxígeno.

Además se efectuaron varias pruebas con el fin de determinar la calidad del agua de dilución así como la viabilidad del inóculo, empleando para ello una mezola de glucosa y ácido glutámico (150 mg/lt de cada uno), dichas pruebas se reportan en la descripción que se hace a continuación.

1.0 Principio.

La demanda bioquímica de oxígeno propiamente dicha se debe a la oxidación microbiológica de los materiales carbonosos orgánicos que

son aprovechados como nutrientes por los microorganismos aerobios.

2.0 Material, equipo y aparatos.

2.1 Incubadora de aire controlada a $20^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$.

2.2 Frascos especiales para determinación de DBO de 250 ml.

2.3 Pipetas volumétricas de 1, 2, 5 y 10 ml.

2.4 Matraces aforados de 250, 500, 1000 y 2000 ml.

2.5 Equipo usual de Laboratorio de Microbiología.

3.0 Reactivos y soluciones

3.1 Solución amortiguadora de fosfatos: Se disolvieron 8.5 gr de KH_2PO_4 , 27.7 gr de K_2HPO_4 , 33.3 gr de $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y 1.7 gr de NH_4Cl en un litro de agua destilada: se efectuó una determinación de pH a esta solución obteniéndose con la corrección por temperatura un valor de 7.2

3.2 Solución de sulfato de magnesio: Se disolvieron 22.5 gr de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en un litro de agua.

3.3 Solución de cloruro de calcio: Se disolvieron 27.5 gr de CaCl_2 en un litro de agua.

3.4 Solución de cloruro férrico : Se disolvieron 0.25 gr de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en un litro de agua.

3.5 Solución de sulfito de sodio 0.025 N. : Se disolvieron 1.575 gr de Na_2SO_3 en agua, aforandose a un litro con agua bidestilada, se agitó.

3.6 Agua bidestilada.

4.0 Operatoria.

4.1 Preparación del agua de dilución.

A cada litro de agua bidestilada se agregó un ml de cada uno de los reactivos de fosfatos, sulfato de magnesio, cloruro de calcio y cloruro férrico, esta solución se aereó por medio de aire comprimido.

4.2 Control del agua de dilución:

Se llenaron dos frascos de 250 ml con al agua de dilución sin inocular, uno de ellos se tapó y se incubó a 20°C, mientras que al otro se le determinó el oxígeno disuelto antes de la incubación; el abatimiento observado fue de 0.1 ml.

4.3 Control de la efectividad del inóculo y del agua de dilución, empleándose una mezcla de 150 mg/lit de glucosa y 150 mg/lit de ácido glutámico.

Se preparó una solución que contuviera dichos compuestos en las proporciones indicadas, se midieron 5 ml, pasándolos a los frascos especiales, se llenaron hasta el tope con el agua de dilución inculada, uno de los frascos se aparta para la determinación del oxígeno disuelto en la muestra sin incubar, los demás frascos se incuban a 20°C.

La corrección por inóculo en cinco días aplicada a esta prueba, es de 0.7 mg/lit, resultando la DBO en cinco días: 226 mg/lit

Este resultado queda dentro de la desviación normal que es de 220 mg/lit \pm 10 mg/lit en cinco días.

4.4 Pretratamiento del inóculo.

El agua utilizada como inóculo fue muestreada mas ó menos a 2 km de la planta, dicha agua fue sometida a añejamiento con el fin de reducir el contenido de carbohidratos a tal grado que no alterara la - concentración de las soluciones carbohidrato: lignosulfonato de calcio.

El resumen de los análisis efectuados al inóculo antes del añejamiento fue el siguiente:

Acidez a la fenolftaleina, expresada como CaCO_3	: 18.5 mg/lt
Materia en suspensión	: 273 "
pH	5.8
Lignosulfonato de calcio	: 1759 mg/lt
Azúcares totales expresados como dextrosa anhidra	: 267 "
Pentosas	: 162 "
SO_2 libre	: 238 "
SO_2 combinado	: 83 "

Despues del añejamiento el análisis efectuado a dicha agua arrojó los siguientes resultados:

Acidez a la fenolftaleina (CaCO_3)	: 15.0 mg/lt
Materia en suspensión	: 270 "
pH	: 5.8
Lignosulfonato de calcio	: 1025 mg/lt
Azúcares totales (dextrosa anhidra)	: -
SO_2 libre	: 100 "

SO₂ combinado : 83 mg/lit

Los dos últimos compuestos por ser reductores van a influir en la determinación de oxígeno disuelto para la D B O , para evitar dicha interferencia, se seleccionó el método Winkler al nitrato en su modificación álcali-hipoclorito.

4.5 Preparación de las muestras y diluciones.

Debido a que el agua que va a ser utilizada como inóculo (2.5 ml por cada frasco de 250 ml), contiene aproximadamente 1 mg/lit de LSCa y para que las soluciones carbohidrato : LSCa guarden las proporciones que se indicarán más adelante, en las que el contenido de LSCa será en todos los casos de 60 mg/lit, se efectuaron las correcciones respectivas.

Como ejemplo tenemos las soluciones glucosa:LSCa 1:6 (10mg/lit glucosa y 60 mg/lit lignosulfonato de calcio).

Se preparó una solución patrón concentrada de glucosa: un gramo disuelto y aforado a un litro con agua de dilución. De esta solución se tomaron 10 ml (que equivalen a 10 mg de glucosa), transfiriéndolos a un matraz aforado de un litro.

También se preparó una solución patrón concentrada de LSCa de 5 gr/lit, de esta solución se tomaron 10 ml (que equivalen a 50 mg de LSCa), pasándolos también al matraz aforado de un litro en el cual está ya contenida la solución de glucosa, adicionándose a dicho matraz 10 ml de inóculo que son equivalente a 10 mg de LSCa.

Se aforó a la marca con suficiente agua de dilución y se agitó cuidadosamente, de esta solución se efectuaron las diluciones necesarias de tal manera que el abatimiento de oxígeno fuera el adecuado.

Las soluciones carbohidrato lignosulfonato de calcio ensayadas, fueron las siguientes:

Glucosa

Glucosa	30	mg/lit
G:LSCa	1:6	
G:LSCa	1:3	
G:LSCa	1:2	
G:LSCa	1:1	

Mannosa

mannosa	30	mg/lit
M:LSCa	1:6	
M:LSCa	1:3	
M:LSCa	1:2	

Galactosa

galactosa	20	mg/lit
g:LSCa	1:6	
g:LSCa	1:3	

Arabinosa

arabinosa	20	mg/lit
a:LSCa	1:2	

Xilosa

Xilosa	30	mg/lit
X:LSCa	1:2	

Cálculos:

$$\text{mg/lt B O D} = \frac{D_1 - D_2}{P}$$

de donde:

- D_1 = Oxígeno disuelto de la muestra diluida, después de 15 minutos de preparación
- D_2 = Oxígeno disuelto de la muestra diluida después de la incubación a 20°C.
- P = Fracción decimal de la muestra empleada.

11 - Determinación de oxígeno disuelto. (método del álcali-hipoclorito)

A continuación se hace una descripción del método que se siguió para la determinación del oxígeno disuelto en el análisis de la demanda bioquímica de oxígeno.

Se seleccionó este método debido a que el agua que va a utilizarse como inóculo está contaminada con sustancias reductoras; 175 mg/lit de sulfitos expresados como SO_2 .

1.0 Principio.

Los reductores reaccionan con la solución álcali-hipoclorito, liberando cloro gaseoso, el cual a su vez libera yodo del yoduro de potasio, titulándose aquel con solución de sulfito de sodio - 0.01 N.

2.0 Material, equipo y aparatos.

2.1 Matraces especiales para la determinación de oxígeno disuelto con capacidad de 250 ml.

2.2 Pipetas graduadas de 1, 5 y 10 ml.

2.3 equipo usual de laboratorio.

3.0 Reactivos y soluciones.

3.1 Solución álcali-hipoclorito 2 N.

3.2 Solución de yoduro de potasio 1N.

3.3 ácido sulfúrico diluido 1:9 .

3.4 Solución de sulfato manganoso. Se disolvieron 480 gr de $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ en aproximadamente 500 ml de agua, se filtró y -

aforó a exactamente un litro. Para comprobar su pureza se adicionó a una muestra de esta solución un poco de solución de ioduro de potasio acidulado con ácido sulfúrico, la solución permaneció incolora

3.5 Reactivo de álcali-ioduro-nitruro.

Para la preparación de este reactivo se disolvieron 500 gr de sosa y 135 gr de ioduro de sodio en agua destilada, aforándose a un litro, antes del aforo final se agregaron 10 gr de nitruro de sodio disueltos en 50 ml de agua. A una muestra de este reactivo se adicionó un poco de almidón y unas gotas de ácido sulfúrico, la solución permaneció incolora.

3.6 Acido sulfúrico concentrado 98 % ; un ml de este ácido neutraliza aproximadamente a 3 ml del reactivo 3.5

3.6 Solución de almidón.

3.7 Solución de tiosulfato de sodio 0.025 N:

Preparación : Se toman 250 ml de una solución 0.1 N de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, aforándose a un litro, se agitó.

Titulación: Se pesaron exactamente 0.8124 gr de $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$, previamente secado en la estufa a $100-105^\circ\text{C}$ durante 2 hrs, se disolvió y aforó a un litro, un ml de esta solución equivale a un ml de solución 0.025 N de tiosulfato de sodio.

Se disolvieron 2 gr de KI, exento de iodato en 100 ml de agua, se agregaron 10 ml de H_2SO_4 1:9 y a continuación exactamente 20 ml de solución de biyodato, el iodo liberado se tituló con la solución de tiosulfato, agregando casi al fi-

-nal de la reacción unas gotas de solución de almidón : el gasto de -
tiosulfato fue de exactamente 20 ml, por lo que no hubo necesidad de-
hacer correcciones .

4.0 Operatoria.

A la muestra contenida en el matraz de la determinación de DBO-
cuyo volumen es de 250 ml, se agregaron 0.1 ml de la solución alcalina
de hipoclorito, mezclandose por inversión, luego se adicionó un ml de
solución de KI y 1.2 ml de ácido sulfúrico, esta cantidad fue suficient
te para que la solución se tornara ácida, mezclandose por inversión, -
se tituló el iodo liberado con la solución de sulfito de sodio, empleand
o solución de almidón como indicador, se restauró el color azul con -
0.15 ml de solución de biyodato de potasio.

Con sumo cuidado se agregaron 2 ml de solución de sulfato manga-
noso y dos ml de solución alcalina de ioduro-nitruro, estas adiciones -
fueron hechas bien abajo de la superficie del líquido, utilizando para-
ello pipetas de chiflón largo, mezclándose por inversión. Se dejó repo
sar hasta que hubiera cuando menos 100 ml de líquido claro. Se destapó-
el frasco y se agregaron 2 ml de ácido sulfúrico concentrado, procuran-
do que escurriera por el cuello del matraz, se mezcló por inversión has
ta que la disolución del $Mn(OH)_2$ fuese completa, una vez que el iodo -
liberado estuvo repartido uniformemente en el seno del líquido, se tomó
una cantidad equivalente a 200 ml de muestra , para lo cual se hizo una
corrección por el volumen de reactivos agregados, que son descritos a -
continuación :

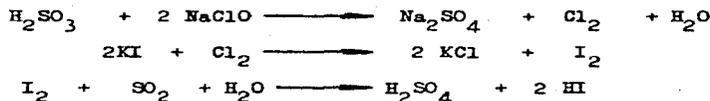
0.100	ml		solución alcalina de hipoclorito de sodio.
1.00	"	"	ioduro de potasio
1.20	"	"	ácido sulfúrico
0.15	"	"	sulfito de sodio.
0.15	"	"	biyodato de potasio
2.00	"	"	sulfato manganoso
2.00	"	"	álcali-ioduro-nitruro.
<u>6.6</u>	"		

$$200 \times \frac{250}{250 - 6.6} = 205.4 \text{ ml}$$

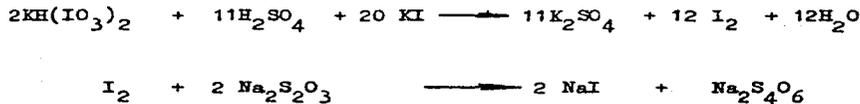
La corrección anterior se aplicó a todas las determinaciones de oxígeno disuelto en la DBO.

5.0 Reacciones.

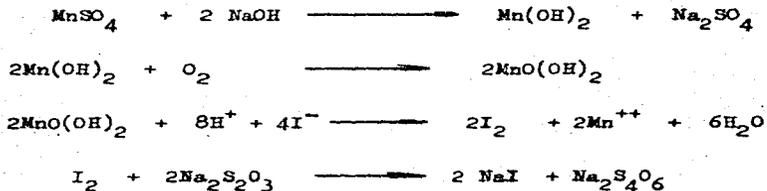
Para la interferencia de los sulfitos.



Para la titulación de la solución de tiosulfato 0.025 N



Para el oxígeno disuelto:



6.0 Cálculos.

Como un ml de una solución 0.025 N de tiosulfato de sodio equivale a 0.2 mg de oxígeno disuelto, se tituló un volumen equivalente a 200 ml de muestra, por cada ml de tiosulfato que se gastase tiene un mg/lit de oxígeno disuelto.

12 - Determinación colorimétrica del lignosulfonato de calcio.

1.0 Principio.

El lignosulfonato de calcio contiene grupos aromáticos oxihidrílicos que reaccionan con el ácido fosfotúngstico ($P_2O_5 \cdot 12W_3$) y con el ácido fosfomolibdico ($H_3PO_4 \cdot 12MoO_3$) con la formación de un compuesto complejo de color azul, la concentración mínima cuantificable utilizando el espectrofotocolorímetro es de 0.3 mg/lt y la máxima de 9 mg/lt a 700 mμ.

2.0 Material, equipo y aparatos.

2.1 Espectrofotocolorímetro

2.2 matraces aforados de 250, 500 y 1000 ml

2.3 equipo usual de laboratorio.

3.0 Reactivos y soluciones.

3.1 Mezcla de ácido fosfotúngstico y fosfomolibdico: Se disuelven 100 gr de tungstato de sodio ($Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$), 20 gr de ácido molibdico (H_2MoO_4) y 50 ml de ácido fosfórico de 85 % en 750 ml de agua, se hirvió a reflujo durante dos horas, después de enfriarse se aforó y agitó; el aforo fue a un litro.

3.2 Solución de carbonato de sodio: Se disolvieron 200 gr de Na_2CO_3 en un litro de agua destilada.

Preparación de los tipos: Se preparó una solución de lignosulfonato de calcio que contuviera 1.015 grs de dicho compuesto (pureza 98.5 %) por litro, de esta solución se tomaron 70, 69, 68, -----35ml se aforó a un litro, antes del aforo definitivo se adicionaron 10 ml de una solución de glucosa que contuviera 2 gr/lt y -

2.5 ml de inóculo. De las diluciones así preparadas, se tomaron 100 ml, agregándose 4 ml de la mezcla de ácidos fosfotúngstico y fosfomolibdico, se dejó reposar por 5 minutos, adicionándose 10 ml de la solución de carbonato de sodio, se mezcló y dejó reposar por 10 minutos.

De las soluciones coloridas se pasaron 10 ml a los tubos especiales del espectrocolorímetro; ajustándose este a 700 mμ con las lecturas obtenidas se construyó la gráfica.

4.0 Operatoria.

Se prepararon soluciones que contuvieran 20 mg/lit de glucosa y 60 mg/lit de lignosulfonato de calcio, se llenaron los frascos de 250 ml, adicionándose 2.5 ml de inóculo; los frascos así preparados se pusieron a incubar a 20°C, efectuándose la determinación de LSCa a las 24 hrs, 5, 10, 15 y 20 días, siguiendo la misma técnica operatoria empleada para la construcción de la gráfica.

V- P A R T E E X P E R I M E N T A L

1 - SOLUCIONES DE GLUCOSA Y GLUCOSA:LIGNOSULFONATO DE CALCIO.

Las determinaciones de DBO se efectuaron en soluciones -
conteniendo glucosa pura y mezclada con LSCa en tales proporciones -
que las relaciones de carbohidrato a LSCa fueran de 1:1, 1:2 y 1:6 e
incubadas a 20°C por los períodos de tiempo indicados en la tabla II.

La relación 1:1 aun cuando nunca se llegue a encontrar -
presente en tal proporción en el licor residual sulfítico, fue estu -
diada para obtener datos tales como el efecto de concentraciones re -
lativamente altas de glucosa.

Los porcentajes de oxidación mencionados en este trabajo -
de experimentación se refieren únicamente al carbohidrato presente y -
se obtiene restando el oxígeno requerido por el LSCa de la demanda -
total de oxígeno de la mezcla carbohidrato:LSCa.

La oxidación total de las hexosas requiere 6 moles de oxí -
geno de acuerdo a la reacción siguiente:



Tabla II.

incubación, días	Glucosa (30 mg/lt)		oxidación %
	glucosa	DBO(mg/lt)	
2	0.16		0.5
4	4.10		12.8
5	12.20		38.1
7	15.50		48.4
10	20.10		62.8
15	25.20		78.7

Tabla II (cont)

incubación días	glucosa:LSCa DBO (mg/lt)	LSCa DBO (mg/lt)	DBO diferencia	oxidación %
Glucosa y lignosulfonato de calcio-relación 1:6 (10mg/lt:60mg/lt)				
2	2.1	1.7	0.4	3.7
5	7.1	6.6	0.5	4.7
7	14.2	7.1	7.1	66.6
10	17.9	10.6	7.3	68.4
15	20.0	12.4	7.6	71.2
glucosa 30 mg/lt y lignosulfonato de calcio 60 mg/lt				
2	2.0	1.7	0.3	0.9
4	6.0	5.7	0.4	1.2
5	16.1	6.6	9.5	29.6
7	21.0	7.1	13.9	43.4
10	27.8	10.6	17.2	53.7
15	31.8	12.4	19.4	60.6
glucosa 60 mg/lt y lignosulfonato de calcio 60 mg/lt				
2	2.0	1.7	0.3	0.4
5	25.1	6.6	18.4	28.7
7	30.1	7.1	23.0	35.9
10	37.4	10.6	26.8	41.8
15	46.1	12.4	33.7	52.6

En todas las incubaciones los microorganismos se adaptaron lentamente al nuevo medio y con pocas excepciones necesitaron entre dos y cinco días para dar evidencia de gran actividad.

En términos generales el LSCa disminuyó el grado de oxidación microbiológico, aunque no de manera uniforme. Las soluciones de glucosa y LSCa 1:1, fueron las más afectadas.

En el trabajo "The Microbial Oxidation of Carbohydrates in Presence of Calcium Lignosulphonate"- Laurance y Sakamoto (1957), se reportan una serie de determinaciones que fueron hechas empleando el Colorímetro Spectronic 20, dichas pruebas fueron efectuadas para determinar el cambio de concentración del LSCa, durante la incubación a 20° C de muestras conteniendo 20 mg/lt de glucosa y 60 mg/lt de LSCa con aereación intermitente.

En la tabla III se anotan los resultados obtenidos en dichas pruebas :

TABLA III

Glucosa 20 mg/lt y LSCa 60 mg/lt

incubación días	DBO total mg/lt	determinación colorimétrica del LSCa.
1	2.85	60
2	5.26	59
3	7.40	59
4	9.32	58
5	10.66	57
6	12.43	57
8	12.49	57
10	13.00	57

En dicho estudio dice (traducción) : "Los resultados de la determinación colorimétrica del LSCa y de la DBO indican que la oxidación microbiológica de dicho compuesto es casi nula a pesar de utilizar

como inóculo un agua que ha estado recibiendo los licres residuales de las plantas de celulosa al bisulfito, por más de 50 años".

Con el fin de obtener datos comparativos, en el presente trabajo se efectuó una prueba similar a la de los autores Laurance y Sakamoto. El Tiempo de incubación fue de 15 días, la técnica empleada fue la misma que para las determinaciones precedentes.

El agua empleada como inóculo fue tomada de los canales generales de desagüe de la Fábrica de Papel San Rafael S.A.

Los resultados de esta prueba son los siguientes:

glucosa 20 mg/lt y lignosulfonato de calcio 60 mg/lt

incubación días	LSCa mg/lt
1	60
5	59
10	55
15	38

Estos datos indican en aparente contraposición a los resultados del estudio de los autores Laurance y Sakamoto, que el LSCa fue utilizado por los microorganismos como nutriente, la disminución observada en el contenido del LSCa, entre el décimo y el décimo quinto día de incubación se debe probablemente a la efectiva adaptación al nuevo medio, de la flora y la fauna del agua contaminada con el licor residual sulfitico.

La determinación colorimétrica del lignosulfonato de calcio se reporta en la parte experimental.

EXPERIENCIA N° 2004-01-03-04

Relaciones de carbono y glucosaminoglicano de calcio



2 - Soluciones de mannoosa y mannoosa: lignosulfonato de calcio.

Las soluciones de mannoosa y lignosulfonato de calcio ensayadas fueron : 1:2, 1:3 y 1:6 .

En todas las incubaciones hubo un retardo inicial en la actividad microbiológica, similar a la que hubo en las soluciones de Glucosa:LSCa ensayadas; cuando los microorganismos se adaptaron al nuevo medio, la oxidación continuó en forma normal.

Las mezclas 1:6 y 1:3 fueron seriamente afectadas, la - reducción del grado de oxidación fue de aproximadamente 50 %.

En la tabla siguiente se reportan los resultados obtenidos:

incubación días	Mannosa 30 mg/lt	
	D B O 20 °C mg/lt	oxidación %
2	1.5	4.6
5	12.8	40.0
7	15.4	48.1
10	18.5	57.8
15	20.5	64.0

incubación días	mannosa:LSCa DBO (mg/lt)	LSCa DBO(mg/lt)	DBO diferencia	oxidación %
--------------------	-----------------------------	--------------------	-------------------	----------------

mannosa 10 mg/lt y lignosulfonato de calcio 60 mg/lt

2	1.8	1.7	0.1	0.9
5	7.5	6.6	0.9	8.4
7	9.8	7.1	2.7	25.4
10	14.0	10.6	3.4	31.8
15	16.0	12.4	3.6	33.7

mannosa 20 mg/lt y lignosulfonato de calcio 60 mg/lt

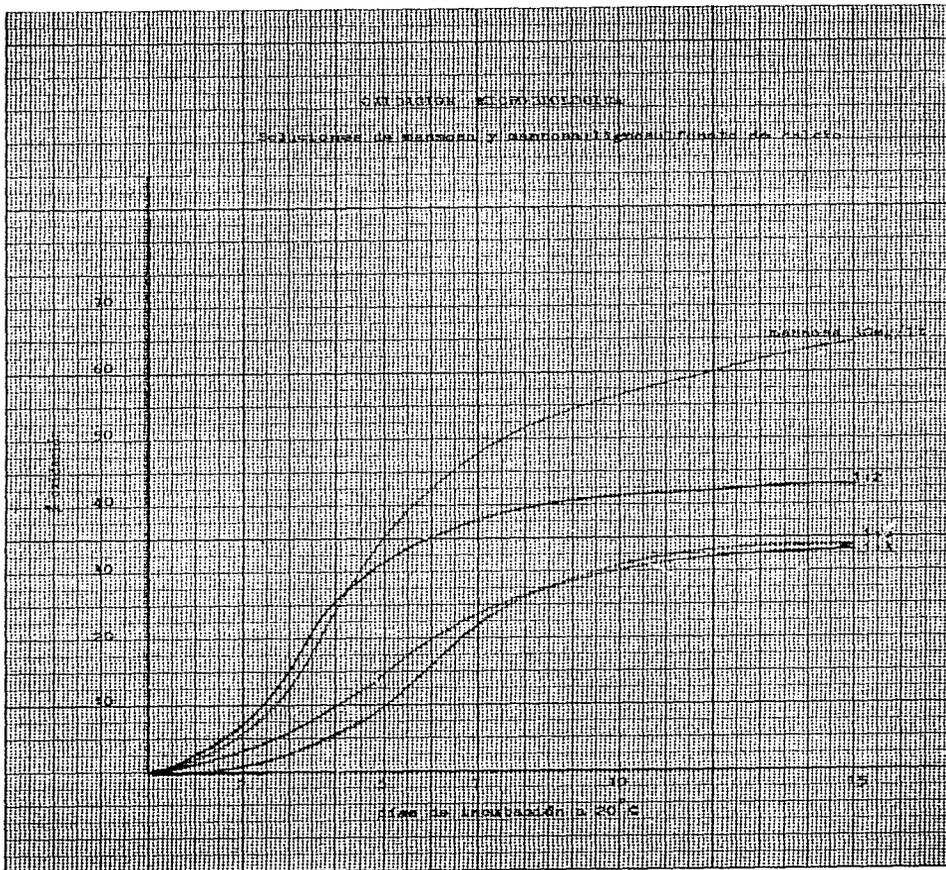
2	2.0	1.7	0.3	1.4
5	8.7	6.6	2.1	9.8
7	13.1	7.1	6.0	28.1
10	17.2	10.6	6.6	30.9
15	19.5	12.4	7.1	33.2

mannosa 30 mg/lt y lignosulfonato de calcio 60 mg/lt

2	1.8	1.7	0.1	1.4
5	17.7	6.6	11.1	35.0
7	20.0	7.1	12.9	40.3
10	23.9	10.6	13.3	41.5
15	26.4	12.4	14.0	43.7

EXTRACCIÓN POR SOLUCIÓN

Soluciones de mangano y aluminio pesadas en agua



Temperatura de extracción: 20°C

3 - Soluciones de galactosa y galactosa:LSCa.

Las soluciones ensayadas fueron : 1:6 y 1:3

Al igual que en las incubaciones anteriores una vez que los microorganismos se hubieron adaptado al nuevo medio , la oxidación se desarrolló en forma más ó menos rápida.

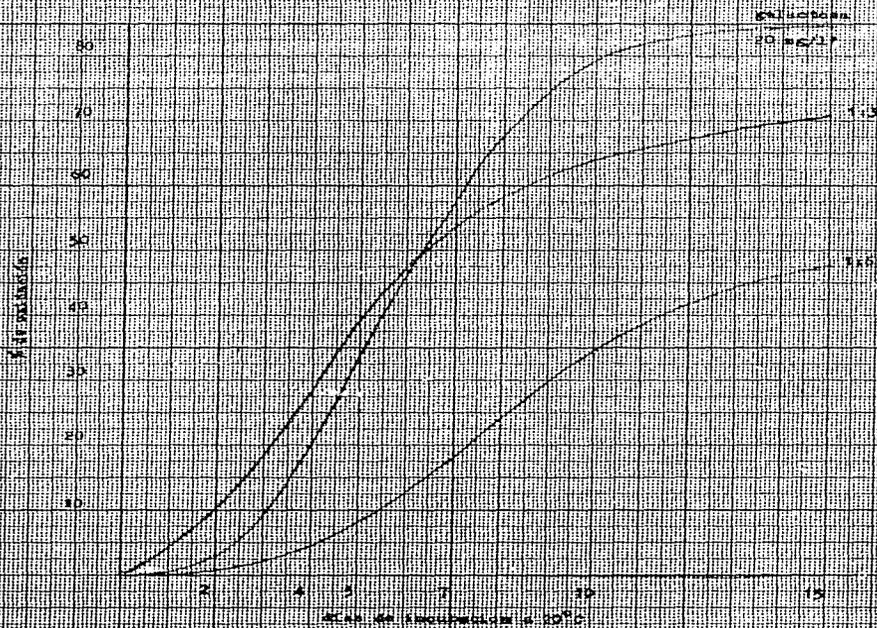
La mezcla galactosa:LSCa fue la más afectada por la presencia del LSCa, el grado de oxidación se redujo en esta solución en un 43 % con relación a la oxidación del carbohidrato puro.

Los resultados obtenidos son los siguientes :

incubación días	galactosa 20 mg/lt	
	D B O 20° C mg/lt	oxidación %
2	0.6	2.8
5	7.0	32.8
7	12.2	57.2
10	17.6	82.6
15	18.0	84.5

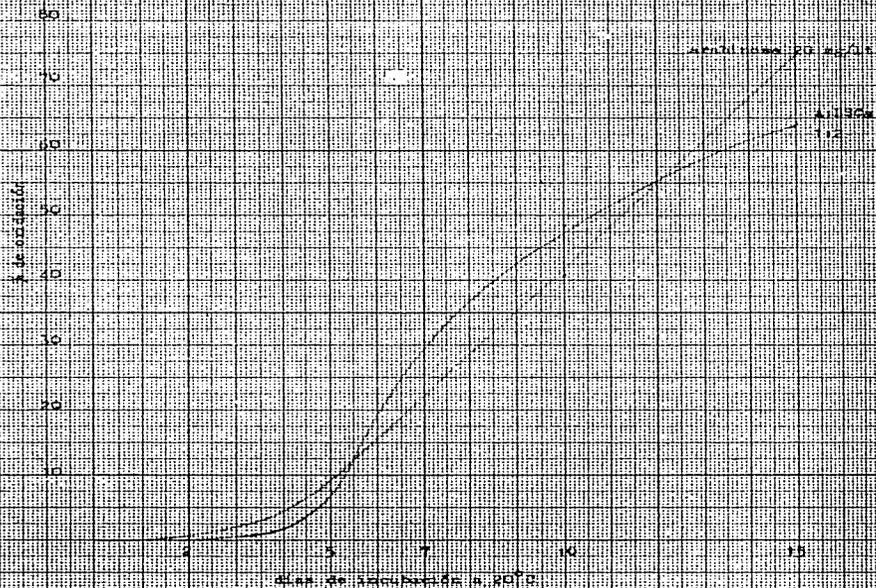
incubación días	galactosa:LSCa DBO (mg/lt)	LSCa DBO (mg/lt)	DBO diferencia	oxidación %
galactosa 10 mg/lt y lignosulfonato de calcio 60 mg/lt				
2	1.8	1.7	0.1	0.9
5	7.3	6.6	0.7	6.5
7	9.1	7.1	2.0	18.7
10	14.2	10.6	3.6	33.7
15	17.5	12.4	5.1	47.8
galactosa 20 mg/lt y lignosulfonato de calcio 60 mg/lt				
2	3.2	1.7	1.5	7.0
5	12.0	6.6	5.4	25.3
7	18.6	7.1	11.5	53.9
10	24.4	10.6	13.8	64.6
15	27.5	12.4	15.1	70.7

OXIDACION MICROBIOLÓGICA
Soluciones de Datores y Datores (1) (2) (3) (4) (5) (6) (7) (8) (9) (10) (11) (12) (13) (14) (15) (16) (17) (18) (19) (20)



Oxidación microbiana

de la glucosa por arabinosa y arabinosa por glucosa de calosa



5 - SOLUCIONES DE XILOSA Y XILOSA : LSCa.

Los resultados obtenidos indican que el grado de oxidación se redujo en un 30.7 % en la solución conteniendo Xilosa y LSCa en proporción de 1:2

A continuación se reportan dichos resultados.

Xilosa 30 mg/lt		
incubación días	DBO (mg/lt) 20°C	oxidación %
2	0.2	0.8
5	9.0	28.1
7	14.2	44.3
10	17.4	54.3
15	22.5	70.3

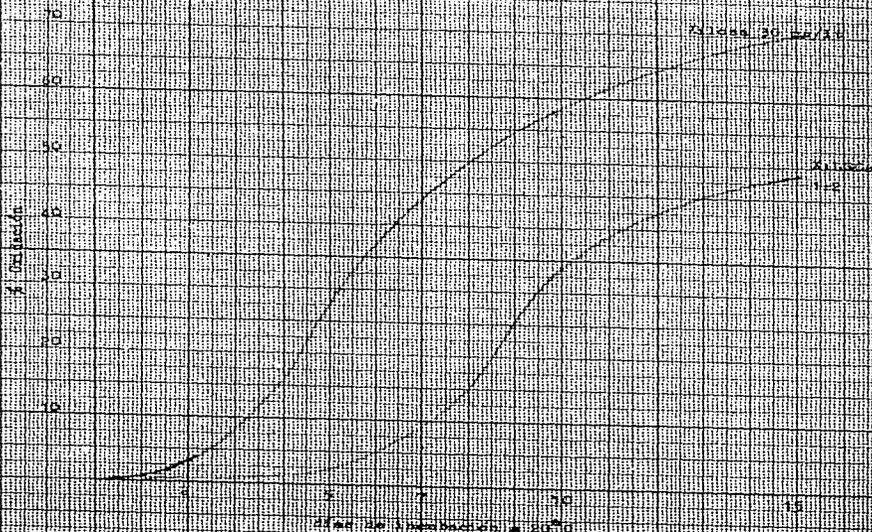
Xilosa y lignosulfonato de calcio, relación 1:2

30 mg/lt xilosa y 60 mg/lt LSCa

incubación días	xilosa: LSCa DBO(mg/lt)	LSCa DBO(mg/lt)	diferencia DBO(mg/lt)	oxidación %
2	3.5	1.7	0.8	2.5
5	8.0	6.6	1.4	4.3
7	9.0	7.1	1.9	5.9
10	21.6	10.6	11.0	34.0
15	28.0	12.4	15.6	48.7

CONTAMINACION MICROBIOLOGICA

Estadísticas de Títulos y Límites de Contaminación de Alimentos



A continuación se reporta un resumen de los resultados obtenidos en " The microbial Oxidation of Carbohydrates in the Presence of Calcium Lignosulphonate" Laurance y Sakamoto- 1957 , tomado como base de comparación para el presente trabajo de experimentación .

Glucosa

incubación días	glucosa % oxidación	G-LSCa, 1-6 % oxidación	G-LSCa, 1-2 % oxidación	G-LSCa, 1-1 % oxidación
2	0.6	10.5	0.6	1.1
4	12.6	-	8.4	-
5	42.9	22.5	34.3	31.0
7	48.3	48.7	48.8	38.4
10	61.2	58.3	65.1	45.9
15	75.8	63.6	75.2	57.1

Mannosa

incubación días	mannosa % oxidación	M-LSCa, 1-6 % oxidación	M-LSCa, 1-3 % oxidación	M-LSCa, 1-2 % oxidación
2	2.7	4.1	3.1	1.3
5	35.9	30.1	24.9	42.1
7	43.3	51.5	39.0	48.7
10	46.2	53.3	46.7	44.6
15	51.8	59.8	49.3	59.6

Galactosa

incubación días	galactosa % oxidación	G:LSCa, 1:3 % oxidación
2	2.6	8.8
5	28.7	33.4
7	53.3	63.0
10	82.2	67.0
15	82.7	70.9

Arabinosa

incubación días	Arabinosa % oxidación	A:LSCa, 1:2 % oxidación
2	0.4	0.8
5	5.5	2.3
7	19.5	12.4
10	26.2	16.8
15	48.1	44.6

Xilosa

incubación días	Xilosa % oxidación	X:LSCa, 1:2 % oxidación
2	0.6	6.8
5	27.8	12.9
7	40.9	13.9
10	49.6	15.7
15	62.9	18.6

VI - CONCLUSIONES

- 1 - La demanda bioquímica de oxígeno de las soluciones conteniendo glucosa y lignosulfonato de calcio, fue ligeramente afectada por la presencia del LSCa.

El grado de oxidación microbiológico se redujo en forma más acentuada en las soluciones glucosa:LSCa 1:1 .

- 2 - La determinación colorimétrica del LSCa en soluciones glucosa:LSCa 1:3, incubadas por 15 días a 20° C, reveló que dicho compuesto fue transformado por los microorganismos en sustancias más simples para así poder ser aprovechadas por ellos como nutrientes.

Estos resultados están en contraposición con los obtenidos por Laurance W. y Sakamoto W. en "The microbial Oxidation of Carbohydrates in presence of calcium lignosulphonate", en el cual sustentan la teoría de que el LSCa es prácticamente inerte a la oxidación microbiológica.

- 3 - La influencia del LSCa en la demanda bioquímica de oxígeno de las soluciones conteniendo mannososa y lignosulfonato de calcio fue muy notoria. Las soluciones 1:6 y 1:3 fueron las más afectadas. El grado de oxidación al cabo de 15 días de incubación fue de 33.7 % y 33.2 % respectivamente, contra 64.0 % del carbohidrato QP.
- 4 - Las soluciones galactosa: lignosulfonato d. calcio 1:6 y 1:3 ensayadas fueron ligeramente afectadas por la presencia del LSCa, la reducción del grado de oxidación en las soluciones 1:6 fue de 16.2 % y en las soluciones 1:3 fue de 43.4 % .

5 - La influencia del lignosulfonato de calcio en las soluciones -
Arabinosa : LSCa ensayadas fue menor en comparación con las solu-
ciones precedentes.

6 - El grado de oxidación de la mezcla Xilosa : LSCa 1:2 fue media-
namente afectado por la presencia del lignosulfonato de calcio, -
la reducción del grado de oxidación fue de 30.7 % con relación -
a la oxidación del carbohidrato puro.

En los resultados obtenidos por los investigadores -
Laurance y Sakamoto, el grado de oxidación de la mezcla Xilosa: -
lignosulfonato de calcio 1:2, fue seriamente afectada por la -
presencia del LSCa; el grado de oxidación microbiológico se redu-
jo 73.3 % con relación al carbohidrato puro.

7 - En virtud de la aparente discrepancia mencionada en el punto 2, -
sería muy interesante y provechoso realizar estudios más comple -
tos sobre esta cuestión con el fin de reafirmar ó modificar lo -
aquí concluido.

VII - BIBLIOGRAFIA

- 1 - A P H A , A W W A "Exámenes de Aguas y Aguas de Desecho" Editorial Interamericana S.A. Mexico (1960)
- 2 - Browne C.A. "Physical and Chemical Methods of - Sugar Analysis". John Wiley & Sons Inc. USA. (1955)
- 3 - Committee on Water Pollution "Green Bay Report" Wisconsin State - USA. (1938).
- 4 - Gutiérrez C.M. "Manual de Análisis Cuantitativo" - Editorial Politécnica- Mex , (1960)
- 5 - Hill A.C. y Montigny R. "Pulp and Paper Manufacture", Vol I- The Pulping of Wood. 2da edic - Mc Graw Hill Book Co- USA (1969).
- 6 - Juárez C. y Rochin C. "Manual de Química Aplicada" 2da edic Editorial Rorez. Mexico (1966).
- 7 - Kenneth W. Britt "Hand Book of Pulp and Paper Technology", Van Nostrand Reinhold Publishing Co. USA, (1970).
- 8 - Kirk-Othmer "Enciclopedia de Tecnología Química" U T E H A- Mexico, (1960).
- 9.- Laurance W. Sakamoto W. "The Microbial Oxidation of Carbohydrates Presence of Calcium Lignosulfonate" T A P P I No 40- Junio - (1957) USA.

- 10 - Libby E.C. "Ciencia y Tecnología sobre Pulpa y Papel"- Tomo I Cia Editorial Continental S.A. México. (1962).
- 11 - Sánchez Marroquín A. "Introducción a la Microbiología Química". Editorial Ciencias Químicas-México (1953).
- 12 - Sánchez Marroquín A. "Principios de Microbiología Química" Editorial Química Unida. México - (1961).
- 13 - T A P P I "Analysis of Spent Sulphite Liquor" T-629m-60 U S A .
- 14 - T A P P I "Annual Review of Lignin" U S A Marzo - (1968).