

BIBLIOTECA FAC. DE QUÍMICA

**Estudio Comparativo Sobre la Reactividad
de Seis Muestras Experimentales
de Alfa Celulosa**

ESTHER BRIONES NIÑO

MEXICO, D. F.

1958



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

54(14)

**Estudio Comparativo Sobre la Reactividad
de Seis Muestras Experimentales
de Alfa Celulosa**

TESIS

que presenta para su examen profesional de
QUIMICO

ESTHER BRIONES NIÑO

ante la Universidad Nacional Autónoma de México
Escuela Nacional de Ciencias Químicas

INSTITUTO MEXICANO DE INVESTIGACIONES TECNOLOGICAS
SECCION DE CELULOSA Y PAPEL

MEXICO, D. F.

1958

A mis padres

Sr. David Briones Niño

Sra. María de Jesús N. de Briones,
con gratitud y cariño.

A mis hermanas, cariñosamente.

A mis maestros.

I N D I C E

CAPITULO I. INTRODUCCION

CAPITULO II. GENERALIDADES

A) Estructura Química de la Celulosa

B) Estructura de las Fibras de la Celulosa

C) Importancia de la Uniformidad de Sustitución
en los Derivados de la Celulosa

D) Reactividad de la Celulosa

E) Métodos para Medir la Reactividad

CAPITULO III. PARTE EXPERIMENTAL

A) Método para Medir la Reactividad

B) Análisis

CAPITULO IV. RESULTADOS

CAPITULO V. DISCUSION Y CONCLUSIONES

CAPITULO VI. BIBLIOGRAFIA

RECONOCIMIENTO

Deseo manifestar al Departamento de Investigaciones Industriales del Banco de México, S. A., mi sincero reconocimiento por el apoyo otorgado a través de su Sección de Educación y Becas.

Asimismo, a la Dirección y Técnicos del Instituto Mexicano de Investigaciones Tecnológicas, por la orientación y facilidades que me concedieron durante el desarrollo de este trabajo.

CAPITULO I
INTRODUCCION

El Instituto Mexicano de Investigaciones Tecnológicas, a través de su Sección de Celulosa y Papel, ha venido realizando una serie de estudios sobre diversas materias primas utilizadas como fuentes de obtención de alfa celulosa.

Como parte de este programa de investigación se ha realizado el presente trabajo, que consiste en la comparación de la reactividad de diversas muestras de alfa celulosa obtenidas en el laboratorio.

Se considera de importancia esta comparación porque las características que determinan la calidad de la celulosa: elongación, tenacidad, resistencia, etc., están dadas por la reactividad. Es pues, interesante encontrar el mejor método de evaluación de esta prueba. Dicho método debe reunir ciertas cualidades como son: exactitud, facilidad de manipulación, adaptabilidad a determinaciones rutinarias, etc.

Una vez elegido el método considerado como el mejor, se aplicó a la investigación de la calidad de diferentes muestras de alfa celulosa obtenidas a partir de diversas maderas tropicales, comparándola con la de celulosa de pino y de bagazo de caña de azúcar con y sin parénquima. Dicha comparación se hizo además con una muestra comercial de alfa celulosa que se consideró como tipo.

CAPITULO II
GENERALIDADES

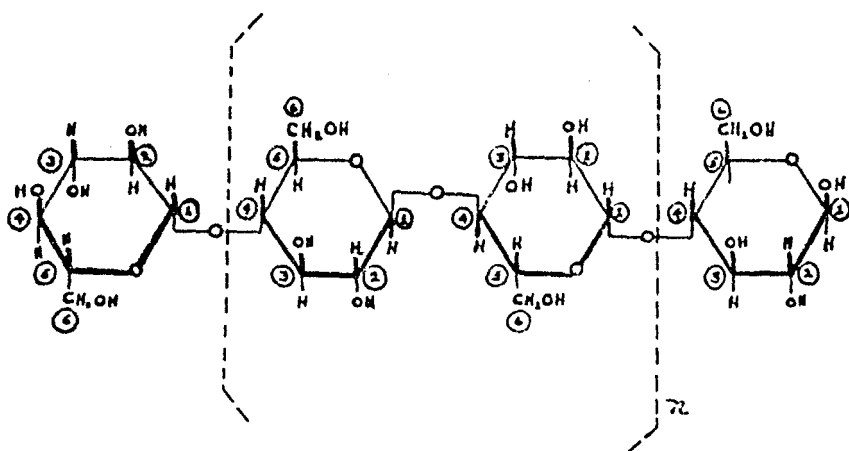
A. Estructura Química de la Celulosa.—Del análisis de la celulosa purificada se deduce que está constituida por una serie de anhídridos de hexosa de fórmula $C_6H_{10}O_5$ (6) (10) lo que coincide con los resultados de su hidrólisis que da un elevado rendimiento en glucosa (90-95%) (6) (16).

Si se determina su peso molecular siguiendo las técnicas usuales (presión osmótica, crioscopia, etc.) se ve que es un polímero, que su peso molecular es múltiple de la unidad de anhidro glucosa (5). Al determinar la viscosidad de las soluciones preparadas, con celulosa y con derivados de ésta, Staudenger deduce que se trata de una molécula lineal de gran longitud.

La metilación exhaustiva de la celulosa produce derivados trisustituídos, lo que indica la presencia de sólo tres oxhidrilos libres. Si además se considera que la hidrólisis de estos derivados produce 2, 3, 6 trimetilglucosa se puede afirmar, que la posición de estos oxhidrilos es la 2, 3, 6. Así pues, quedan libres para la unión de una unidad a la siguiente los carbonos 1, 4 y 5. Además como la celulosa está formada por unidades piranosas, la unión sólo puede ser en las posiciones 1-4. (10) (14).

La hidrólisis con ptialina y emulsina demuestra que el oxhidrilo del carbón 1 está en posición beta. Este oxhidrilo es el que interviene para unirse con el del carbón 4 de la unidad de anhidro glucosa siguiente.

Por lo tanto, se puede concluir que su estructura es:



Los elementos sustituibles alrededor del anillo son: dos oxhidrilos secundarios (2, 3), dos ligaduras glucosídicas (1, 4) y un grupo oxhidrilo primario (6), todos ellos tienen una posición trans con respecto a sus vecinos. Por otra parte, en ambos extremos de cada cadena, esta fórmula incluye un residuo piranoso de diferente composición de la fórmula fundamental $C_6H_{10}O_5$. Estos grupos terminales tienen cuatro grupos oxhidrilos libres en lugar de tres. El oxhidrilo de carbono 1, cuando está libre se distingue por su carácter aldehídico, lo que le confiere propiedades reductoras. (10) (14).

Las unidades terminales se identifican en los productos de hidrólisis de la metil celulosa por la presencia de pequeñas pero bien definidas cantidades de 2, 3, 4, 5 y 1, 2, 3, 6 tetra metil glucosas. (10) (16).

La proporción de tetrametil glucosa varía en proporción inversa a la longitud de la cadena; su determinación sirve para calcular dicha longitud.

La mayoría de los datos indicados sobre la longitud de la cadena determinada por el número de grupos terminales, indican que hay entre 200 y 5,000 unidades de anhidroglucosa por cadena.

B. Estructura de las fibras de la Celulosa.—Muchas de las propiedades de la celulosa son fácilmente explicables mediante

las consideraciones de configuración química ya indicada; sin embargo, otras sólo pueden explicarse al considerar la estructura del estado sólido de la celulosa.

La celulosa no es completamente cristalina como la glucosa, ni amorfa como un líquido sobreenfriado, pero tiene algunos aspectos de ambos estados. (10).

La estructura de sus fibras, estudiada por medio de rayos X, demuestra que muchas de las moléculas de celulosa están arregladas con regularidad cristalina y separadas claramente de otras que forman la parte amorfa. (10).

La parte cristalina está formada por cadenas de celulosa, arregladas en forma simétrica con respecto a sus oxhidrilos, en cambio en la parte amorfa este arreglo no se logra, lo cual impide la formación de cristales. (10).

En las reacciones de sustitución de la celulosa en las cuales intervienen los grupos oxhidrilos la estructura cristalina interfiere la reacción, al no permitir el fácil acceso de los reactivos a estos grupos.

C. Importancia de la Uniformidad de Sustitución en los Derivados de la Celulosa.—En virtud de que las propiedades de un derivado de la celulosa dependen en gran parte de los grupos sustituibles, es necesario que éstos estén igualmente espaciados a lo largo de la cadena, a fin de que las propiedades físicas sean homogéneas, cuando esto no se consigue, pueden presentarse casos en los cuales, un extremo de la cadena tenga propiedad hidrofílica, en tanto que el otro tenga propiedades hidrofóbicas, lo cual afecta grandemente la solubilidad.

El más alto grado de uniformidad en los derivados de la celulosa se logra cuando cada unidad de anhidro glucosa ha tenido la misma exposición a los reactivos usados.

Los anhidridos de la parte amorfa reaccionan con preferencia a los de la cristalina; debido a que su distribución espacial no es uniforme, se obtienen derivados en los cuales los sustituyentes no se encuentran homogéneamente distribuidos en la cadena de celulosa. (10).

A fin de lograr mejor uniformidad, se usa generalmente el procedimiento de distorsionar la estructura cristalina, mediante

soluciones alcalinas que producen hinchamiento de la celulosa. En algunos casos no es posible el uso de estas soluciones por ser incompatibles con los reactivos, por ejemplo en la acetilación. En este caso, el procedimiento seguido consiste en preparar un derivado trisustituido, que siendo soluble, permita la eliminación posterior de algunos radicales acetilos en reacciones homogéneas.

La solución ideal sería poder disolver la celulosa, de esta manera, los reactivos tendrían un mayor acceso a los grupos oxhidrilos, originando que la reacción fuera más uniforme. Esto no es posible en virtud de la carencia de disolventes adecuados.

D Reactividad de la Celulosa.—Ya que las proporciones relativas de celulosa amorfa y cristalina explican algunas de las propiedades de los materiales celulósicos (10), muchas investigaciones se han orientado hacia el estudio del grado de cristalinidad de la celulosa. Las investigaciones han dado resultados que varían con los diferentes métodos usados para esta determinación. (7)

Los métodos seguidos para determinar la cristalinidad de la celulosa pueden ser físicos o químicos.

Los métodos físicos tienen su base en la diferencia en propiedades físicas de las porciones amorfa y cristalina.

Los métodos químicos se basan en la mayor velocidad de reacción de los grupos oxhidrilos de la celulosa amorfa, ya que los oxhidrilos de la porción cristalina no reaccionan, o lo hacen muy lentamente.

Al usar los métodos químicos para caracterizar la estructura de la celulosa, se emplean comúnmente los términos de **reactividad** y **no reactividad** en contraste con los términos de cristalino y amorfo con que se caracteriza la estructura de la celulosa cuando se estudia por métodos físicos. (11).

"La reactividad de una celulosa es un valor exacto, determinable experimentalmente y representa la fracción accesible a ciertos reactivos que se especifican". (11).

Según Nickerson (11) que considera que la accesibilidad de una celulosa a diversos reactivos define mejor su estructura, es más práctico determinar esta propiedad que determinar su cristalinidad.

La reactividad de la celulosa depende del tamaño de la molécula usada como reactivo, ya que moléculas pequeñas penetran más fácilmente en la estructura de la celulosa.

E. Métodos para Medir la Reactividad de la Celulosa.

1. **Métodos Físicos.**—Los métodos físicos tienen la ventaja de no producir cambios que alteren la cristalinidad de la muestra durante la determinación; entre ellos podemos citar los siguientes:

a) **Método de difracción de Rayos X.**—(2) Consiste en medir la intensidad de un haz de rayos X antes y después de la difracción por el material que se analiza. Este método ha sido empleado por varios investigadores y los resultados obtenidos han sido considerados como tipos para la calibración de otros métodos; tiene la desventaja de que no revela pequeños cristales y el equipo que se requiere no se adapta a determinaciones rutinarias.

Los conceptos de reactividad y no reactividad no han sido bien definidos en este método y se encuentran relacionados ampliamente con las palabras amorfa y cristalina. La fracción cristalina ha sido definida como la que produce una difracción clara a los rayos X y la amorfa como la que produce una opacidad difusa.

b) **Método de Densidad.**—(2) (5) El método se basa en el hecho de que la densidad de la parte cristalina es mayor que la densidad de la parte amorfa por lo que a mayor densidad, corresponde mayor cristalinidad. Se ha demostrado que la densidad puede dar datos tan exactos como la determinación de difracción de rayos X.

La densidad de las fibras de la celulosa es determinada en un medio no penetrante y se puede hacer por dos métodos: método de flotación y método de variación de temperatura.

Método de Flotación.—Se toma una muestra de celulosa (1 cm de largo y 0.05 mm de espesor) se seca cuidadosamente y se coloca en un vaso que contiene una mezcla de tetracloruro de carbono y nitrobenzono. Con una microbureta se le añade más nitrobenzono, hasta que la muestra empieza a sumergirse. La densidad de la mezcla tetracloruro-nitrobenzono corresponde a la de la

celulosa. Cuando la muestra ha sido previamente secada, la determinación de la densidad por este método se puede hacer en 10 minutos. Para que el secado sea completo se requiere que la muestra haya estado 36 horas al vacío a 100°C.

Método de variación de temperatura.—Se toma una pelotita de celulosa, que se seca desplazando el agua con vapor de tetracloruro de carbono. Una vez seca se suspende en tetracloruro líquido y seca. Se calienta, y la temperatura a la cual la pelotita se hunde se determina cuidadosamente; de ella se deduce la densidad de la celulosa.

d) **Adsorción de Yodo.**—(2) Este método sirve para dar una medida de la porción reactiva de la celulosa. La muestra se trata con una solución de yodo y yoduro de potasio, titulándose el yodo no adsorbido con tiosulfato de sodio. La cantidad de yodo que es adsorbida por la muestra indica la porción reactiva de las fibras.

e) **Cambio de Deuterio.**—(2) Este método se basa en la diferente rapidez con que reacciona la celulosa reactiva y no reactiva con el agua pesada. El procedimiento experimental consiste en secar una muestra por medio de aire hasta un contenido de humedad de 6 a 13%. En seguida se pesa la muestra y se le añade una cantidad conocida de agua pesada a diferentes intervalos de tiempo, se microdestila y se les determina la densidad. Esta se mantiene constante después de cuatro horas de reacción.

La disminución de la densidad del agua pesada se debe a la sustitución de átomos de deuterio por átomos de hidrógeno provenientes de los oxhidrilos de la porción reactiva de la celulosa.

Este método tiene la desventaja de proporcionar valores empíricos para el porcentaje de reactividad y no se recomienda para pruebas en las que no deba haber hinchamiento de la celulosa.

f) **Calor de Humedecimiento.**—(2) Se define éste, como el calor desprendido, expresado en calorías por gramo de material seco, cuando una muestra es humedecida completamente hasta cierto límite dado. Se considera que la absorción de agua por la celulosa se efectúa casi exclusivamente en las zonas amorfas, en las que hay grupos oxhidrilo reactivos.

El procedimiento usual comprende una serie de determinaciones en un calorímetro, variando el límite de humedad que debe alcanzar la muestra.

El calor desprendido al humedecerse una muestra indica la porción relativa de material accesible o reactivo que contiene la celulosa.

Este método tiene como desventaja la complejidad de la técnica y el material que requiere.

g) **Absorción de agua.**—(2) Este método consiste en la determinación de absorción de vapor de agua por la celulosa a determinada humedad relativa. Este método es sencillo, experimentalmente reproducible y tiene las ventajas que permiten seguirlo como método de rutina. Puede aplicarse a cualquier tipo de celulosa y los valores que se obtienen pueden tabularse fácilmente.

2. **Métodos Químicos.**—Todos ellos se basan en la propiedad que tiene la porción amorfa de la celulosa, llamada también porción accesible, de reaccionar más rápidamente que las áreas cristalinas, que se llaman no accesibles. Tales métodos consisten en someter la celulosa a la acción de reactivos que pueden afectar la acomodación y envolturas de los cristales, originando cambios en la proporción que se trata de determinar. (11) (2).

Los métodos químicos usados son:

a) **Esterificación.**—(2) Este método utiliza la propiedad que tiene el ácido fórmico, para esterificar solamente los grupos oxhidrilos primarios de las polianhidroglucosas bajo determinadas condiciones.

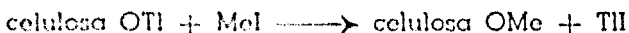
No se efectúa una degradación de la celulosa ya que el ácido fórmico no rompe las ligaduras glucosídicas.

El método consiste en pesar una muestra de celulosa y agitarla, con ácido fórmico anhidro a determinada temperatura (30°C). Después de un tiempo de reacción (12 h) las fibras se filtran y lavan hasta que estén libres de acidez y se colocan en un volumen conocido de potasa alcohólica valorada, se calienta a reflujo para una completa saponificación, terminada la cual se titula el exceso de álcali, calculándose el ácido fórmico combinado por unidad de anhidro glucosa, que indica la reactividad de la muestra.

b) **Etilato Taloso.**—(2) Este método se basa en la siguiente reacción:



Este celulosato taloso resultante, reacciona con el yoduro metílico dando metil-celulosa o yoduro taloso.



Después de purificar la celulosa parcialmente metilada se puede determinar el contenido en grupos metoxilo, que se considera proporcional al de grupos oxhidrilo accesibles en la celulosa, ya que fueron éstos los que reaccionaron con el etilato taloso.

c) **Método de Oxidación.**—(2) (9) En este método se trata una muestra de celulosa con ácido sulfúrico 3.75N, se calienta, se filtra y se trata con un volumen conocido de dicromato de potasio valorado, cuyo exceso se titula con sulfato ferroso amónico.

La cantidad de celulosa oxidada (C) se calcula de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$C = V \times f \times L/a \times 100/E$$

En la cual:

V = dicromato consumido.

f = factor para calcular los miligramos de celulosa (1 ml de dicromato de potasio 0.1N = .765 mg de glucosa)

L = volumen total de la solución (usualmente 200 ml)

a = ml filtrados usados (usualmente 5 ml)

E = cantidad de celulosa usada.

d) **Método de Hidrólisis.**—(1) (8) (9) (12) Este método se basa en el principio de que las regiones accesibles en la celulosa reaccionan más rápidamente que las áreas no accesibles. Empleándose este método las cadenas de celulosa se rompen en las ligaduras 1-4 glucosídicas, produciendo cadenas más cortas de celulosa, glucosa y finalmente bióxido de carbono. Como reactivos se usan volúmenes iguales de ácidos clorhídrico valorado ($2.4 \pm 0.01N$) y de cloruro férrico ($0.6 \pm 0.01M$); como agente oxidante se usa el oxígeno atmosférico filtrado a través de un sistema de purificación.

Se traza una curva donde se indican los valores de bióxido de carbono obtenidos a diferentes intervalos de tiempo, obteniéndose curvas caracterizadas por un rápido aumento inicial, que disminuye gradualmente al consumirse la fracción más reactiva del material. Extrapolando el valor donde la curva se flexiona con relación al tiempo cero se obtiene un valor correspondiente al porcentaje de accesibilidad.

e) **Método de Acetilación.**—(4) Este método se basa en la elevación de temperatura que produce la celulosa al reaccionar con anhídrido acético, en presencia de un catalizador.

Este método es bastante sencillo, reproducible y el equipo y sustancia utilizadas no son costosas, su técnica es fácil de llevar a cabo y las condiciones son tales que se apegan a la acetilación industrial de la celulosa, por lo que se escogió como el método más indicado para determinar la accesibilidad o reactividad de este producto. Tiene la desventaja de que los resultados no se dan relacionados a por ciento de muestra.

CAPITULO III
PARTE EXPERIMENTAL

Se han hecho muchos estudios acerca de la reactividad de la celulosa o de la relación que hay entre porción accesible y no accesible. La importancia práctica de esta propiedad ha sido reconocida por las industrias de papel, rayón, plásticos, ya que algunas propiedades como tenacidad, elongación y resistencia, etc., dependen del grado de cristalinidad. (2).

Nickerson, Mark, Brill, Tarkow han publicado algunos métodos que son aprovechables para esta determinación, pero que no son tipos. El método de difracción de rayos X es quizá el más aceptable, pero por el equipo que requiere no es práctico para la mayoría de los laboratorios. (8) (9).

Debido a la gran importancia que ha adquirido esta prueba se requiere un método fácil de repetir y cuyos resultados pueden ser comparados.

Estudiando los diferentes métodos encontrados en la bibliografía para medir la reactividad de la celulosa y los inconvenientes y ventajas que presentan, se ha escogido como más preciso y fácil de elevar a cabo el siguiente:

Método de Acetilación.—Este método se basa en la elevación de temperatura que se produce al reaccionar la celulosa y el anhídrido acético, en presencia de ácido perclórico como catalizador. (4).

El material empleado es el siguiente:

Termómetro calibrado a intervalos de 0.1°C.

Agitador de motor eléctrico.

Vasos de precipitado de 2,000 ml.

Kitasato con embudo.

Frascos con tapón hermético

Probeta de 500 ml

Probeta de 100 ml

Método.—El método descrito a continuación es el desarrollado y recomendado por Dyer y Williams. (4).

La muestra de celulosa se prepara remojándola en agua durante 15 minutos, después de ese tiempo se filtra y se exprime hasta que la celulosa húmeda pese aproximadamente tres veces su peso seco. Una vez conseguido esto, se remoja en ácido acético glacial durante 15 minutos, usando 15 ml de ácido por cada gramo de celulosa seca, se filtra y se exprime hasta tener tres veces su peso seco, este lavado se repite dos veces más. Después de agitar se determina el contenido de ácido. Para ello se calienta una o varias muestras (de día a tres gramos) durante 18 horas a 100°C y se titula el ácido acético residual con hidróxido de sodio 0.0124N usando fenolftaleína como indicador.

Un peso de celulosa impregnada con ácido acético que corresponda a 40 gramos de celulosa seca se coloca en un frasco con 40 mililitros de anhídrido acético durante 25 horas. Durante este período la muestra se agita ocasionalmente.

La mezcla de acetilación se prepara mezclando 400 mililitros de éter dicloro etílico, 120 ml de anhídrido acético, ácido acético suficiente para completar 180 ml con el que se haya impregnado la celulosa y que se ha determinado según se explicó y 2.84 gramos de ácido perclórico (1.85 ml de ácido perclórico al 60%). Al formarse la mezcla hay una elevación de temperatura, por lo que es necesario ajustarla a 25°C después de haber reposado una hora.

La celulosa se coloca en un vaso de boca ancha y se ajusta la temperatura a 25°C.

Se adiciona rápidamente la mezcla acetilante sobre la muestra, se agita y empieza a contarse el tiempo y a registrarse la elevación de temperatura. La agitación se hace con un agitador mecánico. La temperatura se mide empleando un termómetro calibrado a intervalos de 0.1°C.

La elevación producida a los cinco o siete minutos de reacción, indica la reactividad o accesibilidad de la muestra.

Per este método se les determinó la reactividad a las siguientes muestras de alfa celulosa:

- 1.—Alfa celulosa comercial.
- 2.—Alfa celulosa de una mezcla de cuatro especies de maderas tropicales
- 3.—Alfa celulosa de una mezcla de tres especies de maderas tropicales
- 4.—Alfa celulosa de bazarzo integral de caña de azúcar.

Considerando que en el proceso industrial de acetilación de celulosa se usa el ácido acético glacial y que por ello es de más valor un dato analítico en el que se use este mismo reactivo, se modificó la técnica de Dyer y Williams sustituyendo el éter dicloro-etílico por ácido acético glacial para medir la reactividad de la celulosa y se comparó los resultados obtenidos empleando ambas técnicas

Simulando esta técnica modificada se determina la reactividad a las siguientes muestras:

- 1.—Alfa celulosa de una mezcla de tres especies de maderas tropicales
- 2.—Alfa celulosa de una mezcla de cuatro especies de maderas tropicales
- 3.—Alfa celulosa de bazarzo integral de caña de azúcar.
- 4.—Alfa celulosa de bazarzo de caña de azúcar sin parón-quima
- 5.—Alfa celulosa comercial.
- 6.—Alfa celulosa de madera de pino

Análisis de las Muestras de Alfa Celulosa

Las muestras de alfa celulosa a las cuales se les determinó la reactividad fueron previamente analizadas. Las determinaciones analíticas efectuadas en dichas muestras fueron las siguientes:

- 1.—Contenido en alfa celulosa
- 2.—Viscosidad.
- 3.—Pentosanas
- 4.—Pentosanas en alfa celulosa.
- 5.—Cenizas

Determinación del Contenido de Alfa Celulosa

Es definida como la porción de un material celulósico que permanece sin disolver cuando el material es empapado bajo condiciones específicas primero con hidróxido de sodio al 17.5% y después por adición de agua se diluye el hidróxido de sodio de fuerte concentración. En la prueba la alfa celulosa es filtrada, lavada, secada y pesada.

El método empleado es el recomendado por la Technical Association of the Pulp and Paper Industry. (15).

Determinación de Viscosidad

La viscosidad de una celulosa se calcula por el tiempo requerido por un volumen dado de una solución de celulosa y reactivo de Sweitzer. Por medio de un viscosímetro calibrado bajo condiciones específicas.

El método empleado es el recomendado por la Swedish Association of the Pulp and Paper Engineers CCA 16, aceptado 1944.

Determinación de Pentosanas

Esta prueba se basa en la transformación de las pentosanas a furfural por hidrólisis y destilación con ácido clorhídrico y en la determinación de la cantidad de furfural por el método colorimétrico o por el método volumétrico.

El método volumétrico consiste en hacer reaccionar el furfural con solución de bromuro bromato de potasio e yoduro de potasio y titular el yodo desprendido con tiosulfato de sodio usando almidón como indicador.

El método colorimétrico consiste en medir por medio del espectrofotómetro la absorción del color desarrollado al reaccionar el furfural con orcinol y alcohol etílico. Esta determinación se lleva a cabo a una longitud de onda de $6,300 \text{ \AA}$ usando filtro rojo.

El método empleado fué el método volumétrico, recomendado por la Swedish Association of Pulp and Paper Engineers CCA-24.

Determinación de Pentosanas en Alfa Celulosa

Esta determinación es análoga a la de pentosanas citada anteriormente, pero la muestra que se emplea es la obtenida después de la prueba de alfa celulosa. (15).

Determinación de Cenizas

Esta prueba consiste en determinar la cantidad de materia inorgánica en la muestra.

El método empleado es el recomendado por la Technical Association of the Pulp and Paper Industry (15).

CAPITULO IV
RESULTADOS OBTENIDOS

Muestras.—Las muestras empleadas en la determinación de la reactividad son las siguientes:

- 1.—Alfa celulosa de una mezcla de tres especies de maderas tropicales del Estado de Chiapas.
- 2.—Alfa celulosa de una mezcla de cuatro especies de maderas tropicales del Estado de Chiapas.
- 3.—Alfa celulosa de bagazo integral de caña de azúcar.
- 4.—Alfa celulosa de bagazo de caña de azúcar sin parénquima.
- 5.—Alfa celulosa comercial.
- 6.—Alfa celulosa de madera de pino (*Pinus ponderosa*).

Las muestras 1, 2, 3, 4 y 6, se obtuvieron en la Sección de Celulosa y Papel del Instituto Mexicano de Investigaciones Tecnológicas; utilizando el método de prehidrólisis, seguido de digestión al sulfato.

Las pulpas fueron blanqueadas utilizando el sistema de blanqueo en varios pasos, hasta obtener alfa celulosas con las características de la alfa celulosa industrial.

La muestra número cinco es una muestra comercial (de coníferas) importada, de uso industrial conocido y que se usó como base de comparación de la accesibilidad para las otras cinco diferentes muestras de alfa celulosa.

Las seis muestras anteriores se analizaron antes de efectuar la determinación de la reactividad. El resultado de este análisis se indica en la tabla número 1.

Exactitud del Método.—En la tabla número 2 se dan los resultados obtenidos en una muestra de alfa celulosa comercial por

el método de acetilación, usando como disolvente ácido acético glacial. Se ve que existe una exactitud en sus resultados, por lo que se puede considerar al método como aceptable en pruebas comparativas.

El error aceptable en este método es de $\pm .4^{\circ}\text{C}$.

Las tablas 3, 4, 5, 6 y 7 indican las reactividades en las muestras siguientes; obtenidas por el método de acetilación y usando ácido acético glacial como disolvente.

1.—Alfa celulosa de una mezcla de cuatro especies de maderas tropicales.

2.—Alfa celulosa de una mezcla de tres especies de maderas tropicales.

3.—Alfa celulosa de bagazo integral de caña de azúcar.

4.—Alfa celulosa de bagazo de caña de azúcar sin parénquima.

5.—Alfa celulosa de madera de pino.

La tabla número 8 indica el promedio de los resultados obtenidos en las diferentes pruebas realizadas a las seis muestras de alfa celulosa, determinados por el método de acetilación usando como disolvente ácido acético glacial.

La tabla número 9, indica los resultados de las reactividades por orden decreciente, obtenidos en cuatro muestras de alfa celulosa, determinados por el método de acetilación y utilizando como disolvente éter dicloro etílico.

T A B L A I
ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS

Muestra	% de alfa celulosa	Viscosidad en c. p.	Pentosanas en alfa celulosa en %	Pento sanas en %	Cenizas en %
Alfa celulosa de una mez- cla de 3 especies de ma- deras tropicales	96.8	17.5	1.30	2.16	0.10
Alfa celulosa de una mez- cla de 4 especies de ma- deras tropicales	97.2	12.5	1.4	2.22	0.10
Alfa celulosa de bagazo integral de caña de azú- car	93.7	23.0	0.09	0.54	0.28
Alfa celulosa de bagazo de caña de azúcar sin parénquima	95.9	20.0	0.2	0.29	0.12
Alfa celulosa comercial ...	94.6	22.0	0.40	1.55	0.09
Alfa celulosa de madera de pino	96.6	14.0	1.63	1.53	0.089

T A B L A 2

ACETILACION DE LA MUESTRA DE ALFA CELULOSA
COMERCIAL

Número de prueba	Elevación de Temperatura en °C después de 5 min.	Elevación de Temperatura en °C después de 7 min.
1	11.1	12.4
2	11.5	12.1
3	11.8	12.9
4	11.6	12.7
5	11.6	12.8
6	11.3	12.4
7	11.1	12.7
8	11.1	

T A B L A 3

**REACTIVIDAD DE LA MUESTRA DE ALFA CELULOSA DE UNA
MEZCLA DE TRES ESPECIES DE MADERAS TROPICALES**

Número de prueba	Elevación de Temperatura en °C después de 5 min.	Elevación de Temperatura en °C después de 7 min.
1	20.6	21.8
2	20.4	
3	20.6	21.5

T A B L A 4

**REACTIVIDAD DE LA MUESTRA DE ALFA CELULOSA DE UNA
MEZCLA DE CUATRO ESPECIES DE MADERAS TROPICALES**

Número de prueba	Elevación de Temperatura en °C después de 5 min.	Elevación de Temperatura en °C después de 7 min.
1	18.4	20.4
2	18.8	19.8
3	18.8	20.1

T A B L A 5

**REACTIVIDAD DE LA MUESTRA DE ALFA CELULOSA DE BAGAZO
INTEGRAL DE CAÑA DE AZUCAR**

Número de prueba	Elevación de Temperatura en °C después de 5 min.	Elevación de Temperatura en °C después de 7 min.
1	17.7	18.6

T A B L A 6

**REACTIVIDAD DE LA MUESTRA DE ALFA CELULOSA DE BAGAZO
DE CAÑA DE AZUCAR SIN PARENQUIMA**

Número de prueba	Elevación de Temperatura en °C después de 5 min.	Elevación de Temperatura en °C después de 7 min.
1	16.0	16.9
2	15.8	16.6

T A B L A 7

**REACTIVIDAD DE LA MUESTRA DE ALFA CELULOSA
DE MADERA DE PINO**

Número de prueba	Elevación de Temperatura en °C después de 5 min.	Elevación de Temperatura en °C después de 7 min.
1	11.0	11.6
2	10.9	11.6

T A B L A 8

REACTIVIDAD POR ORDEN DECRECIENTE DE LAS MUESTRAS
DE ALFA CELULOSA USANDO COMO DISOLVENTE
ACIDO ACETICO GLACIAL

Muestra	Elevación de Temperatura en °C después de 5 mín.	Elevación de Temperatura en °C después de 7 mín.
Alfa celulosa de una mezcla de 3 especies de maderas tropicales	20.5	21.6
Alfa celulosa de una mezcla de 4 especies de maderas tropicales	18.5	20.1
Alfa celulosa de bagazo integral de caña de azúcar	17.7	18.6
Alfa celulosa de bagazo de caña de azúcar sin parénquima	15.9	16.7
Alfa celulosa comercial	11.4	12.5
Alfa celulosa de madera de pino	11.0	11.6

T A B L A 9

REACTIVIDAD POR ORDEN DECRECIENTE DE LAS MUESTRAS
DE ALFA CELULOSA USANDO COMO DISOLVENTE
ETER-DICLORO-ETILO

Muestra	Elevación de Temperatura en °C después de 5 min.	Elevación de Temperatura en °C después de 7 min.
Alfa celulosa comercial	18.4	20.9
Alfa celulosa de una mezcla de 4 especies de maderas tropicales	16.4	19.4
Alfa celulosa de una mezcla de 3 especies de maderas tropicales	14.6	17.1
Alfa celulosa de bagazo integral de caña de azúcar	13.8	16.0

CAPITULO V

DISCUSION Y CONCLUSIONES

Discusión de Resultados: Si se observan los resultados de las tablas 1 y 8, se notará que las maderas tropicales tuvieron mayor reactividad cuando se usó ácido acético glacial como disolvente; le siguieron el bagazo de caña de azúcar con y sin parénquima, y por último, la alfa celulosa de coníferas (pino). Es interesante notar, que el contenido de pentosanas fué mayor también en las maderas tropicales, no pudiéndose hacer una afirmación definitiva respecto de la importancia de estos compuestos en la reactividad, en virtud de que la alfa celulosa de bagazo, que tiene un menor contenido de pentosanas que la alfa celulosa de madera de pino, dió sin embargo, un valor más alto de reactividad, aunque desde el punto de vista teórico parecería lógico suponer, que una mayor cantidad de pentosanas debía producir una mayor reactividad, debido a que por su estructura diferente impide una mejor cristalización.

Es interesante notar en las tablas 8 y 9, que al usar distintos disolventes para la determinación de la reactividad, varía el orden en que de acuerdo con esta característica, quedan colocadas las distintas alfas celulosas. Así, por ejemplo, la alfa celulosa comercial resultó ser la más reactiva usando éter dicloro etílico, en cambio, esta misma muestra descende al quinto lugar en reactividad cuando se usa ácido acético glacial como disolvente; esto nos hace pensar que la reactividad depende no sólo del reactivo sino también del medio en que se efectúa la reacción. Desgraciadamente el número de pruebas no fué suficiente como para llegar a una conclusión definitiva en este aspecto; sin embargo, se puede notar que la alfa celulosa de maderas tropicales conserva siempre una reactividad sensiblemente constante, ya sea que se use ácido acético glacial o éter dicloro etílico como disolvente.

Si se considera que usando éter dicloro etílico Dyer y Williams encontraron los siguientes datos a los cinco minutos de reacción:

	Elevación en °C
1.—Pulpa comercial de Rayonier	16.5 16.1 16.0
2.—Pulpa de borra de algodón Hércules	14.6 14.3 14.5
3.—Pulpa de borra de algodón Buckeye	13.5 13.3
4.—Pulpa de madera weyerhaeuser soundwiew	17.0 16.9
5.—Pulpa rayamo rayonier	16.5 16.6
6.—Pulpa de madera tenacel	16.3

Se puede considerar que la alfa celulosa de bagazo tiene una reactividad semejante a la borra de algodón Hércules y que la alfa celulosa de maderas tropicales tiene una reactividad semejante a las pulpas comerciales de rayonier cuando se acetila en las mismas condiciones.

CONCLUSIONES

1.—El procedimiento usado para determinar la reactividad de la alfa celulosa produce resultados exactos y es de fácil manipulación.

2.—Puede usarse ácido acético glacial como disolvente, pero en este caso, los resultados, aunque exactos, no guardan relación con los obtenidos usando éter dicloro etílico.

3.—La reactividad de la alfa celulosa de maderas tropicales, determinada usando éter dicloro etílico como disolvente, es similar a la reactividad de la celulosa comercial de rayonier.

4.—La reactividad de la alfa celulosa de bagazo de caña de azúcar, determinada usando éter dicloro etílico, es similar a la reactividad de borra de algodón Hércules.

5.—En todos los casos de la presente investigación las reactividades de las alfas celulosas obtenidas por el IMIT están dentro de los valores indicados por otros investigadores para reactividades de alfas celulosas comerciales.

CAPITULO VII

BIBLIOGRAFIA

- 1.—Batista, O. A.: Hidrolysis and Crystallization of Cellulose, *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 502-7. (1950).
- 2.—Broughton, G., Heeks, R. E. y Johanes, C.: Methods for Cellulose Accessibility Determination. *TAPPI*, **38**, 498-502. (1955).
- 3.—Conrad, C. C., y Scroggie A. G.: Chemical Characterization of Rayon Yarns and Cellulosic Raw Materials, *Ind. Eng. Chem.*, **37**, 592-98. (1945).
- 4.—Dyer, E. y Harry D. W.: Reactivity of Cellulose Toward Acetylation. *TAPPI*, **40**, 14-20 (1957)
- 5.—Hermans, P. H.: *Physics and Chemistry of Cellulose Fibres*, 134-41, 201-13. Elsevier Publishing Company, Inc Netherlands, Amsterdam (1949).
- 6.—Heuser, E. T.: *The Chemistry of Cellulose* (1944), John Wiley and Sons, Inc. New York, Chapman and Hall, Ltd., London. 1-10 (1944).
- 7.—Meller, A.: Characterization of the Reactivity and Supermolecular Structure Cellulose Fibers. *TAPPI*, **36**, 264-67 (1953).
- 8.—Nickerson, R. F., y Habrie, J. A.: Cellulose Intercristalline Structure, Study of Hydrolytic Methods *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 1507-12. (1947).
- 9.—Nickerson, R. F.: Hidrolysis and Catalytic Oxidation of Cellulosic Materials. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **13**, 423-26. (1941).
- 10.—Ott, E., y Spurlin, H. M.: *Cellulose and Cellulose Derivatives*, **1**, 5-8, 264-79. Interscience Publishers Inc., New York, Interscience Publishers Ltd., London, (1954).
- 11.—Ott, E., y Spurlin, H. M.: *Cellulose and Cellulose Derivatives*, Second Edition, **2**, 673-76, 767-85, Interscience Publishers, Inc. New York, Interscience Publishers Ltd., London, (1954).
- 12.—Roseveare, W. E.: Characterization of Celluloses by Hidrolysis, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 168-71. (1952).
- 13.—Stamm, A. J. y Harry, E. D.: *Chemical Processing of Wood*, 33-47, Chemical Publishing Co. Inc. New York, N. Y. (1953)

- 14.—Sutermelster, S. B. E.: *Chemistry of Pulp and Paper Macking*, Third Ed. 1-37, New York John Willey and Sons, Inc. London, Chapman and Hall, Limited. (1948).
- 15.—T. A. P. I.
Tentative and Official standards T 203 m-55. T 211 m-54.
Testing Methods Recommended practices, Specifications of the Technical Association of the Pulp and Paper Industry, Ed. Tech. Assoc. of the Pulp and Paper Ind. New York, N. Y.
- 16.—Wise, L. E., y Jahn, E. C.: *Wood Chemistry*, 1, 194-199. Reinhold Publishing Corporation. New York, N. Y.