

UNIVERSIDAD NACIONAL DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA Y FARMACIA

La cáscara del coco como
materia prima en la industria de la
destilación de la madera.



TESIS

PRESENTADA POR LA ALUMNA
ESPERANZA LABARDINI Y NAVA
PARA SU EXAMEN PROFESIONAL
DE LA CARRERA DE
QUIMICO-FARMACEUTICO



BIBLIOTECA
de la
E. N. de C. Q.

MEXICO

1928



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.

A MI PADRE

el Sr. Dr. Dn. Rafael Labardini y Cerón
que ha sabido hacer de su vida un ejem-
plo para sus hijos.

A MI MADRE

la Sra. Dña. Cletilde Nava de Labardini
modelo de madres amorosas, como un
tributo de gratitud y cariño

INTRODUCCION

En estos últimos años se han efectuado, en algunos laboratorios de Europa, trabajos muy importantes con el objeto de determinar el valor que hay que asignarle al hueso de la aceituna como materia prima en la industria de la destilación de la madera. Los resultados que se han obtenido en esas investigaciones son verdaderamente satisfactorios porque han probado que este material que hasta hace poco se consideraba como un desperdicio inevitable, en la extracción de aceite de oliva, puede, por extracción selectiva primero, y por destilación destructiva después, llegar a adquirir un enorme valor industrial.

P. Wladimir Guerrero de Smirnoff dice en una de sus conferencias a este respecto:

"No obstante el principal empleo como combustible y de otros usos secundarios que se da a los huesos de oliva, el consumo es débil comparado con su producción; es por esto que nosotros soñamos con razón, en destilar este producto.

"Los industriales saben por experiencia que la madera dura es la que produce los mejores rendimientos en alcohol, ácido y carbón y que este último es más denso que el obtenido de las maderas suaves.

"El carbón obtenido de los huesos de oliva es todavía más denso que el obtenido de madera de encino que es una de las maderas más duras.

"La gran densidad de los huesos de oliva, su contextura vascular, su composición leñosa, es semejante a las de otros muchos frutos que como éste se componen de almendra o grano que es oleaginoso, hueso o cáscara casi exclusivamente leñoso y envoltura dura, coriácea en la que predomina una substancia denominada *cutosa*.

"La experiencia ha demostrado que las investigaciones hechas recientemente por eminentes químicos sobre esta clase de frutos se verifican también para el hueso de oliva que contiene una gran porción de lignina de donde podemos extraer alcohol metílico, ácido acético, etc. y que este residuo, por la superioridad de sus rendimientos y su bajo costo está llamado a ser una nueva materia prima en la industria piro-leñosa."

Animada por estos conceptos y por la semejanza que desde luego se descubre entre el hueso de la aceituna y la cáscara del coco, producto similar nuestro, me propuse estudiar este último y hacer de este estudio el objeto de la tesis de mi examen profesional.

Para llevar a cabo este trabajo he contado en primer lugar, con las acertadas sugerencias y valiosos consejos de mi maestros, los señores Profesores Dn. Ricardo Caturegli, Dn. Juan Manuel Noriega, Señorita Esther Luque y Dn. Marcelino García Junco y después, con datos que pude obtener de los libros y revistas que menciono en la Bi-

bliografía que aparezca al final de este trabajo. Sin embargo, como la mayor parte de estos informes se refieren a la madera en general, no pudieron serme de verdadera utilidad, sino hasta después de haber hecho un estudio comparativo entre la cáscara del coco (1) y las maderas que más generalmente se emplean en la industria piroleñosa.

Fué necesario así, que dividiera mi trabajo en cuatro partes:

I.—PARTE BOTANICA: Es necesario conocer la organización de las plantas, porque de la manera de ser los tejidos vegetales, depende la aplicación de sus maderas a una u otra industria química. Por otra parte, la estructura anatómica de la madera está íntimamente ligada con sus propiedades físicas y químicas. Convendrá pues, estudiar esta estructura por medio del microscopio para encontrar en ella el origen de las propiedades de una madera y deducir de éstas su conveniente aplicación industrial.

II.—PARTE QUIMICA.—Se refiere esta segunda parte a la química de los componentes de la materia prima utilizable industrialmente y a los métodos analíticos usados en su determinación cuantitativa, que es lo que nos da la medida de su valor como tal.

III.—PARTE INDUSTRIAL. En esta parte me limito a exponer algunas experiencias de destilación hechas por mí, en distintas condiciones fáciles de realizar en la práctica, cuyos resultados permiten establecer una comparación definitiva.

IV.—CONCLUSIONES.

No puede decirse que el tema propuesto haya sido completamente agotado en el estudio que presento; pero a pesar de todo, creo que las conclusiones de mi tesis, permiten formarse ya un juicio bastante aproximado sobre el valor que debe dársele en México a la **cáscara del Coco como materia prima en la industria de la destilación de la madera.**

ESPERANZA LABARDINI Y NAVA.

(1) Para mejor inteligencia debo manifestar que al decir "cáscara del coco" quiero referirme a la parte dura leñosa escabrosa, llamada hueso que constituye el endocarpio del fruto drupáceo de la palmera llamada Palma Gigante o Cocotero ("Cocos Nucifera") y que sirve para proteger la nuez o semilla y a la que en el curso de mi estudio llamaré con el nombre vulgar e indebido de "cáscara de coco" por ser como mejor se la conoce.

I.—LA MADERA:

- a).—la célula unidad de estructura de la madera.
- b).—estructura anatómica de la madera.
- c).—formación y desarrollo de la madera

II.—RELACION ENTRE LA ESTRUCTURA DE LA MADERA Y SUS PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS.**III.—QUIMICA DE LA CELULOSA Y DE LA LIGNINA.****IV.—METODOS DE ANALISIS****V.—CLASIFICACION Y APROVECHAMIENTO INDUSTRIAL DE LAS MADERAS.****VI.—DESTILACION SECA DE LA MADERA.****VII.—ESTUDIO ESPECIAL DE LA CASCARA DEL COCO.**

- a.) Palmeras. Variedades que se producen con más abundancia en México.
El cocotero. Su clasificación botánica.
El coco.-La cáscara del coco.
- b.) Estructura anatómica.
- c.) Propiedades físicas y químicas.

VIII.—EXPERIENCIAS.**IX.—CONCLUSIONES: LA CASCARA DEL COCO COMO MATERIA PRIMA EN LA INDUSTRIA DE LA DESTILACION DE LA MADERA.****BIBLIOGRAFIA.**

I

LA MADERA.

- A). LA CELULA UNIDAD DE ESTRUTURA DE LA MADERA.
- B). ESTRUCTURA ANATOMICA DE LA MADERA.
- C). FORMACION y DESARROLLO DE LA MADERA.

CELULA

El principio de toda organización vegetal es el *protoplasma* sustancia viviente de naturaleza coloidal y de organización compleja que salvo en sus formas más simples, se encuentra siempre distribuido en elementos organizados más o menos independientes que se llaman *células*.

Una célula se compone: (fig. 1.)

- 1o.—De la *pared celular* que es una membrana rígida, permeable al agua y a las sustancias disueltas.
- 2o.—Del *protoplasto* que es la unidad celular del protoplasma, materia fundamental que constituye el organismo. Esta sustancia viviente no es un compuesto definido sino un sistema organizado de varios compuestos de naturaleza coloidal y de composición variable en las diferentes plantas y en los diversos tejidos de una misma planta.

En el protoplasto se encuentran también *inclusiones* no vivientes orgánicas e inorgánicas, tales como granos de almidón, glóbulos de aceite, gránulos de proteína y cristales de varias clases.

A menudo, estas inclusiones no protoplásmicas, se consideran independientes del protoplasto; sin embargo, haciendo a un lado la posible relación entre esas sustancias y la actividad fisiológica del protoplasto, es evidente que éste, considerado como unidad de estructura, está influenciado por las inclusiones mencionadas.

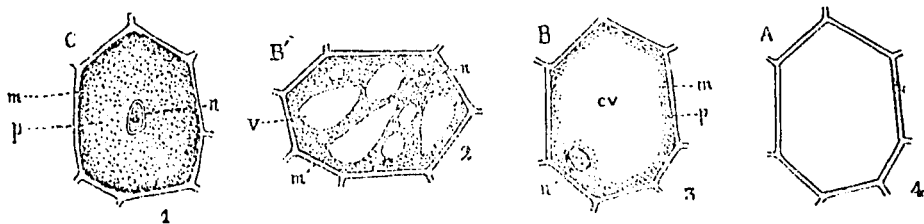


Fig. 1.

Células en distintas etapas de su evolución.

m, pared celular - p, protoplasto.- n, núcleo.- v, vacuola -cv, vacuola única.-A, célula muerta.

Organización del protoplasto.—El protoplasto se compone de los siguientes órganos:

Un *núcleo* altamente organizado, que desempeña una función de grande importancia en la actividad vital de la célula. Es una masa densa, proporcionalmente pequeña y de forma más o menos redonda.

Una o varias membranas de permeabilidad variable y de naturaleza hialina no granular, llamada *ectoplasto*; y por último el *citoplasma* que constituye todo el resto del protoplasto, y que tiene una estructura granular debido a la existencia de los *plastidos* que son gránulos de protoplasma que constituyen órganos o áreas de actividad metabólica asociada con otras funciones particulares. Los plastidos son de pequeño tamaño y generalmente numerosos en una misma célula, su forma es variable pero frecuentemente son esféricos, ovoides, o discoides y se encuentran en las células vivas de las plantas existiendo probablemente desde las primeras etapas de su desarrollo. Más tarde su número disminuye en casi todas las células, menos en aquellas que desarrollan una función especial, tales como la *foto síntesis*, el *almacenamiento de reservas* y la *elaboración de colores*.

En las células animales los plastidos existen algunas veces, pero nunca se encuentran en las bacterias.

Origen y estructura.—Los plastidos se multiplican libremente por división y posiblemente esa multiplicación se efectúa desde las primeras etapas del desarrollo de la célula. Con relación a su estructura un plastido consiste en una masa de protoplasma a veces muy suelto y semeja una malla, y otras veces denso y compacto. Esta masa protoplásmica está constituida de varias sustancias complejas, a menudo coloreadas, en forma de cristales, de gránulos, de glóbulos o de solución o suspensión en el protoplasma mismo.

Tipos de plastidos.—Existen varios tipos de plastidos pero pueden agruparse en dos grandes clases: los *chromoplastos* y los *leucoplastos*. Fisiológicamente el tipo más importante de los cromoplastos es el *cloroplasto* de color verde y casi siempre de forma esférica o discoidal. Su función es la foto síntesis o función clorofiliana que estudiaremos después.

Los cloroplastos, se encuentran en todas las partes de la planta expuestas a la luz. Se presentan también en algunos tejidos que no están expuestos a la luz tal como sucede en la madera de varias rosáceas y en el embrión y endosperma de las semillas de algunas frutas.

Los cromoplastos se encuentran especialmente en las flores y los frutos y los leucoplastos, sobre todo en las partes no expuestas a la luz.

Vacuolas.—El citoplasma de las células maduras contiene una o varias cavidades que se llaman *vacuolas* cuyo volumen relativo va continuamente creciendo hasta reducir el citoplasma a una capa delgada unida a la pared celular. El núcleo, los plastidos y la mayor parte de las inclusiones quedan entonces comprendidas en esta capa periférica, aunque a veces el núcleo pueda permanecer aislado en el centro de la célula y sostenido por ramificaciones del citoplasma.

Jugo celular.—Las vacuolas se encuentran llenas de un líquido acuoso que se llama jugo celular. Este líquido no es protoplásmico, sino una solución acuosa de varias sustancias entre las que se encuentran sales inorgánicas, carbohidratos, proteínas, amidas, alcaloides, pigmentos, etc., sales nutrientes, alimentos elaborados, productos

de deshecho de la célula, o sustancias cuya actividad metabólica desconocida.

El grupo de pigmentos llamado antocianino, se encuentra frecuentemente en el jugo celular y es el que dá color a ciertas partes de la planta, siendo este color variable con el grado de acidez o de alcalinidad del jugo celular. La xanteína disuelta da a la savia un color amarillo en algunos casos, pero generalmente, esta coloración es debida a los cromo plastos de la célula.

Inclusiones del protoplasto.—En el interior del citoplasma, se encuentran varias clases de partículas sólidas orgánicas e inorgánicas, así como otras sustancias tales como aceites, gomas, resinas, etc. Estas, como las que se encuentran disueltas en el jugo celular, pueden ser productos de alimentación como los granos de almidón, productos de deshecho como los cristales, o bien, productos de desconocida o dudosa función tales como el tanino, el látex, los alcaloides, etc. Las gomas, las resinas, el tanino, etc, se hallan también a menudo en el lumen de las células muertas.

Algunas de estas sustancias, por ejemplo, el almidón, se encuentra en la mayoría de las plantas, pero otras son productos característicos de un grupo más o menos numeroso de ellas.

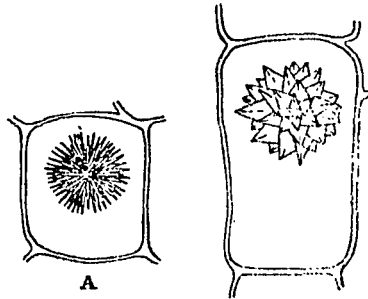


Fig. 2.

Cristales en el interior de las células.

Cristales.—En las células de las plantas se encuentran cristales de calcio, principalmente de oxalato de calcio. También se encuentran aunque raras veces, cristales de otros compuestos inorgánicos tales como sílice, y cristales de varias sustancias orgánicas como carotina y saponina que son las más frecuentes.

Estos cristales se hallan distribuidos en toda la planta, pero son más abundantes, en determinadas regiones, por ejemplo, en la médula y en la corteza y se hallan localizadas en el protoplasto o en el lumen cuando el protoplasto ha desaparecido, como sucede en las fibras. En este caso pueden hallarse incrustadas en las paredes de la célula o más frecuentemente suspendidas en el lumen por medio de unos desprendimientos de la pared celular. (fig. 2.)

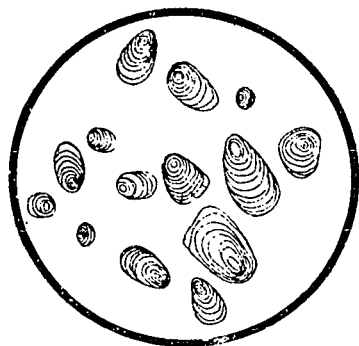
Algunas células son casi exclusivamente un almacén de cristales y en este caso el protoplasto se reduce mucho o desaparece completamente; en una célula activa también pueden encontrarse abundantes cristales cuya formación se inicia desde las primeras etapas del desarrollo de la célula.

La mayor parte de los cristales inorgánicos son probablemente productos de desgaste que resultan del proceso metabólico, lo que explicaría entonces su abundancia en los tejidos cuya actividad funcional dura poco tiempo como sucede con la médula y con la corteza.

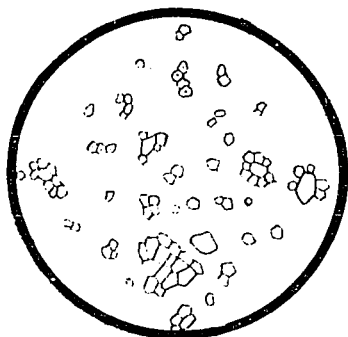
Almidón.—Los alimentos del vegetal se hallan presentes de una manera transitoria o bien de un modo más o menos permanente en forma de partículas de reserva. El alimento formado puede hallarse en solución o existir en forma de partículas sólidas, como pasa con el almidón que es el alimento que más comúnmente se encuentra en las plantas.

Hay numerosos tipos de granos de almidón, (fig. 3) que se distinguen por su tamaño y su forma; pero todos tienen la misma estructura. Están formados de varias capas aproximadamente concéntricas que envuelven una porción central de naturaleza distinta que se llama *hilum*. Este se presenta bajo formas diversas y posee un alto índice de refracción.

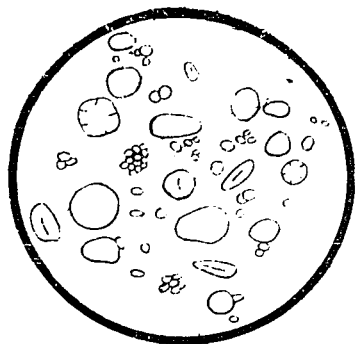
Los granos de almidón se forman primero en el interior de los cloroplastos. Pasan después en forma de savia elaborada a las células de los tejidos de reserva y allí los leucoplastos de estas células, regeneran nuevamente los granos de almidón. La asociación de un leucoplasto y de los granos de almidón que forma y retiene constituye un *amilo-plasto*.



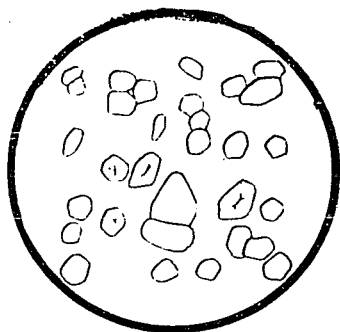
Papa



Arroz



Trigo



Maíz

Fig. 3.

Tipos de granos de Almidón.

FUNCION CLOROFILIANA

La clorofila es una sustancia cuaternaria que se encuentra en los cloroplastos de ciertas células y sobre todo en las células de las hojas y partes verdes de los tallos. Gracias a esta sustancia la planta asimila el carbono del CO_2 disuelto en el aire atmosférico, y esta asimilación es de tal manera capital en la nutrición vegetal, que las plantas que no tienen clorofila, no pueden vivir a expensas de los elementos minerales del medio y deben nutrirse a expensas de materiales orgánicos como parásitos o saprofitos.

Si se analiza el espectro de absorción de la clorofila se ve que está constituido por siete bandas negras y que entre estas siete bandas la más obscura se halla situada en el rojo (fig. 4). Es decir, que el rojo, es de todos los haces monocromáticos el más absorbido al atravesar la clorofila.

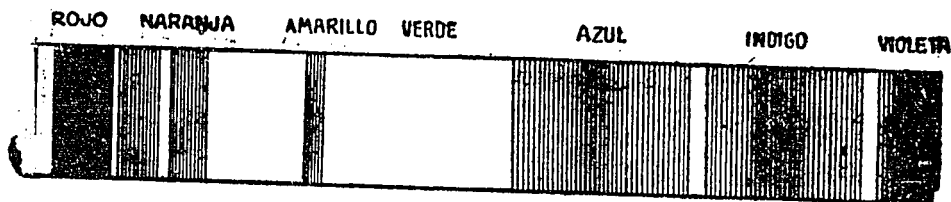


Fig. 4.

Los rayos verdes, al contrario, no sufren ninguna absorción y los rayos azules, índigo y violeta son ligeramente absorbidos.

Podemos pues, considerar la clorofila como una sustancia que tiene la propiedad de absorber la energía de ciertos rayos solares, y por

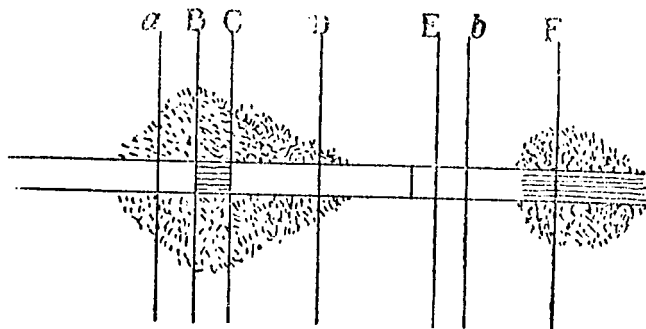


Fig. 5.

consiguiente capacidad para efectuar transformaciones de naturaleza física o química; y en efecto, una experiencia muy sugestiva, imaginada por Engelman, pone en evidencia un fenómeno químico que de or-

dinario se conoce con el nombre de *función clorofiliana*.

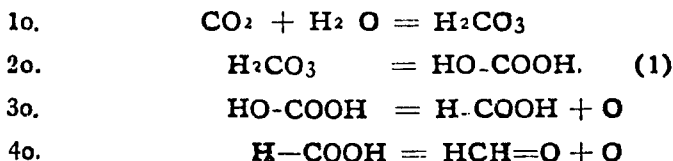
Se coloca sobre una lámina de vidrio (fig. 5) una gota de agua conteniendo una bacteria aerobia de la putrefacción (*bacterium termo*). Se agrega a esta gota de agua un filamento de alga verde y se hace caer un pequeño espectro sobre este filamento de modo que los diferentes haces monocromáticos se escalonen de uno a otro extremo del filamento vegetal.

Al cabo de algunos minutos se observó que las bacterias se reparten en dos grupos desiguales; uno, el más importante, se concentra en la región del filamento alumbrado con luz roja y el otro se localiza en la región del azul, del índigo y del violeta, mostrando así que las regiones en que las bacterias encuentran más oxígeno para vivir son la región del rojo y la región del azul, del índigo y del violeta.

Este oxígeno que se desprende del filamento vegetal proviene del CO_2 disuelto en el aire.

De acuerdo con una teoría de Adolfo Baeyer, el CO_2 disuelto en el aire atmosférico, es primero absorbido por la clorofila de las hojas y bajo la acción de los rayos rojos absorbidos, el anhídrido carbónico en contacto con la savia acuosa se transforma primero en formaldehído; éste, por condensación forma carbohidratos que luego se transforman con eliminación de agua en almidones.

Este proceso químico se representa por las siguientes ecuaciones:

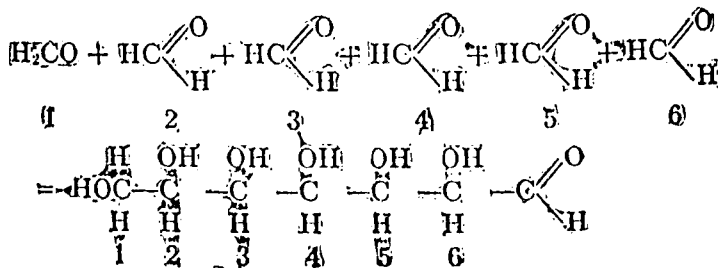


Sumando miembro a miembro se tiene:



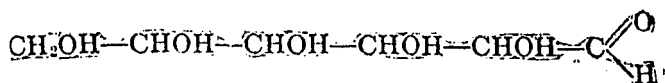
En el segundo miembro de esta ecuación aparece una molécula de formaldehído y otra de oxígeno. Esta última se desprende de las hojas para enriquecer nuevamente la atmósfera mientras que la molécula de formaldehído inmediatamente después de formada se polimeriza:

Seis moléculas de formaldehído se unen así para formar una molécula de hexosa, como sigue.

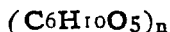


(1). Acido hidróxido fórmico.

o bien:



Y por último, n moléculas de hexosa se unen, con eliminación de $n-1$ moléculas de agua para formar una molécula compleja de almidón:



La teoría de Baeyer sobre la fotosíntesis de los carbohidratos, sigue siendo hasta la fecha muy discutida porque ha parecido difícil aceptar que el formaldehído sea una de las etapas del carbono en el proceso de la función clorofiliana.

Sin embargo, algunas experiencias recientes, parecen confirmar plenamente esa teoría. Baly por ejemplo encuentra que cuando se somete una solución acuosa de anhídrido carbónico a la acción de los rayos ultra-violeta de 200 micr. de longitud de onda, se produce formaldehído y que éste, a su vez, se polimeriza para formar hexosa sometándolo a la acción de los rayos de una longitud de onda de 200 micr.

Los dos procesos son simultáneos si la solución acuosa de anhídrido carbónico se expone a la acción de la luz de los vapores de mercurio en lámparas de cuarzo y en este caso la formación intermedia del formaldehído no se descubre sino de dos maneras, o bien haciendo pasar por la solución una corriente de CO_2 , o mejor agregándole sustancias que absorben la luz polimerizante.

Con esta luz, la reacción es reversible y el equilibrio tiende a establecerse del lado del anhídrido carbónico pero en presencia de un fotocatalizador como la clorofila el equilibrio tiende, por el contrario, a establecerse del lado de la hexosa. Esto aplicaría las dificultades que se han encontrado para descubrir el formaldehído en las hojas de las plantas

TEJIDOS

Las células de estructura y de función semejante, se agrupan para formar un *tejido* y éstos a su vez se agrupan para formar *organos*.

La raíz, el tallo, y las hojas de una planta son órganos que desempeñan dos clases de funciones: generales y particulares. Para el desempeño de estas funciones han sido adaptadas por la clase, proporción y arreglo de los tejidos que los forman. Los tejidos tienen funciones más restringidas, determinadas solamente por la clase de células que entran en su constitución y por último, las células, son las unidades de estructura y de funcionamiento del organismo vegetal.

MADERA

En lo que sigue, estudiaremos únicamente la estructura anatómica del tallo y la composición química de los elementos de esta estructura, por ser estos dos puntos los únicos que tienen interés práctico en la industria química de la madera.

Sobre una sección transversal completa del tallo, (de una planta dicotiledónea) se observan a simple vista tres zonas: la *médula* que ocupa el centro; la *madera* con zonas concéntricas que corresponden a los crecimientos anuales y por último una zona externa que es la *corteza*.

Esta división empírica no corresponde a la que han establecido los botánicos en el estudio del desarrollo y función de los tejidos que forman el tallo, pero se adopta en la práctica por su comodidad y sencillez.

Posee el nombre de *madera*, desde el punto de vista botánico una acepción más extensa que la que ordinariamente se le dá. Forma en los vegetales superiores una parte importante del sistema conductor y comprende órganos tubulares o *vasos*, siendo raro que su acción esté limitada a esta sola función, y ordinariamente se asocian a los *vasos* las *fibras*, que son esencialmente órganos de sostén y forman la armadura sólida del vegetal. Esta función de sostén puede llenarse en los vegetales inferiores por partes de las plantas no diferenciadas especialmente.

Desde el punto de vista práctico. la madera es la materia fibro-leñosa y dura, de aspecto y cohesión variables; que forma la masa principal de los árboles de los bosques.

ESTRUCTURA DE LA MADERA.

Para estudiar la estructura de la madera es necesario practicar cortes suficientemente delgados, para que puedan ser vistos por transparencia en el microscopio. Estos cortes se hacen en tres direcciones distintas:

- 1o. Un corte transversal (fig 6) es decir según un plano perpendicular al eje del tallo.
- 2o. Un corte tangencial, según un plano perpendicular a los rayos de la sección transversal.
- 3o. Un corte radial, según un plano que pasa por el eje y un radio.

A veces para completar el examen de la estructura de un tronco se hace también un corte diagonal, es decir según un plano que corta al eje y forma con él un ángulo de 45°.

La dificultad de obtener estos pequeños cortes varía mucho con la naturaleza de la madera y las condiciones en que se encuentra. En la madera verde estos cortes se realizan fácilmente; pero si se trata de madera seca, es necesario previamente someterla a un tratamiento que la reblandezca y permita hacer el corte con facilidad, o bien que lo endurezca suficientemente para lograr una laminilla por desgaste en el esmeril.

M. R. Gérard recomienda para reblandecer una madera seca

que se le someta a una maceración durante varios días en un licor de la siguiente composición.

Agua - - - - -	70%
Glicerina - - - - -	25%
Sol. de KOH al 20% - - -	5%

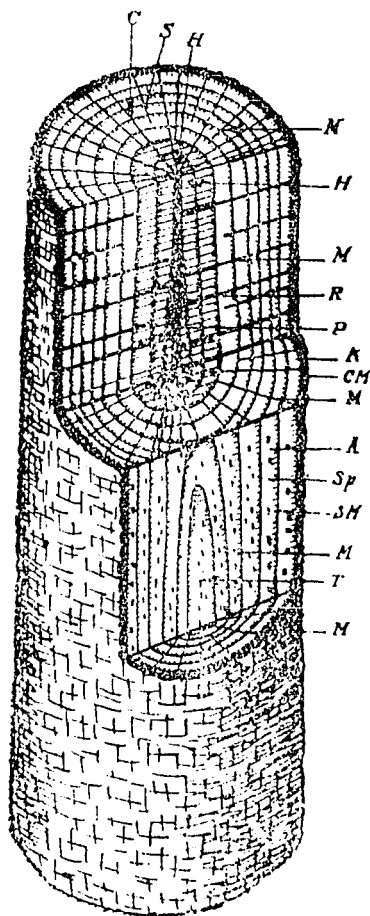


Fig. 6.

Diagrama de un tronco mostrando el corte transversal, radial y tangencial.

C, sección transversal.—R, sección radial.—T, sección tangencial.—S, albura.—H, duramen.—A, anillos de crecimiento.—SM, madera de otoño.—Sp, madera de primavera.—M, rayos medulares.—P, médula.—K, corteza.—CM, cambium.

Respecto a la utilidad de esta fórmula así como de otras que se recomiendan en tratados especiales, debo advertir que es restringida y que es preferible siempre determinar en cada caso la solución más apropiada. En general, una maceración prolongada en agua caliente dá siempre un buen resultado; sin embargo tratándose de maderas muy ricas en tanino, debe evitarse el empleo de agua pura porque entonces se forma en contacto del fierro de la cortadora una cantidad de tinta suficiente para ennegrecer el corte y ocultar su verdadero aspecto.

ESTUDIO DE LOS CARACTERES ANATOMICOS DE LA MADERA POR MEDIO DEL MICROSCOPIO

Examinando con el microscopio un corte transversal obtenido de la zona que corresponde a la madera, se observa una imagen esquemáticamente representada en la (fig7.)

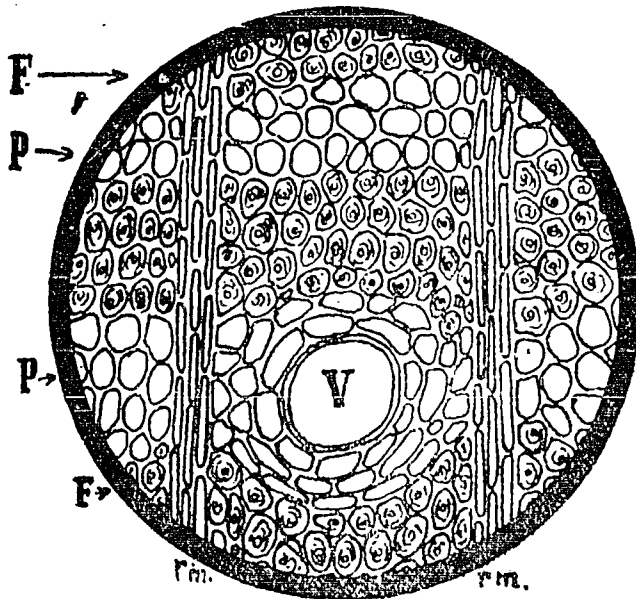


Fig. 7.

Imagen microscópica de un corte transversal.

rm.—radios medulares.—F, fibras leñosas.—P, parenquima leñoso.—v, vaso

- En ella se distinguen:
- Un tejido fundamental llamado así debido al papel fisiológico que desempeña.
Esta constituido por los vasos V.
 - Un tejido de sostén formado por las fibras leñosas y el esclerenquima.

- c). Un tejido de reserva formado por el parenquima.
 d). Un tejido glandular formado por los canales de secreción y los canales lactíferos.

Vamos a estudiar sucesivamente cada uno de estos tejidos.

Vasos.— Los vasos son elementos de diámetro relativamente grande y por lo mismo fácilmente visibles, a veces hasta simple vista.

Se presentan como poros mientras que el resto de la madera parece compacto y en el corte radial aparecen como surcos largos y estrechos (fig 8.)

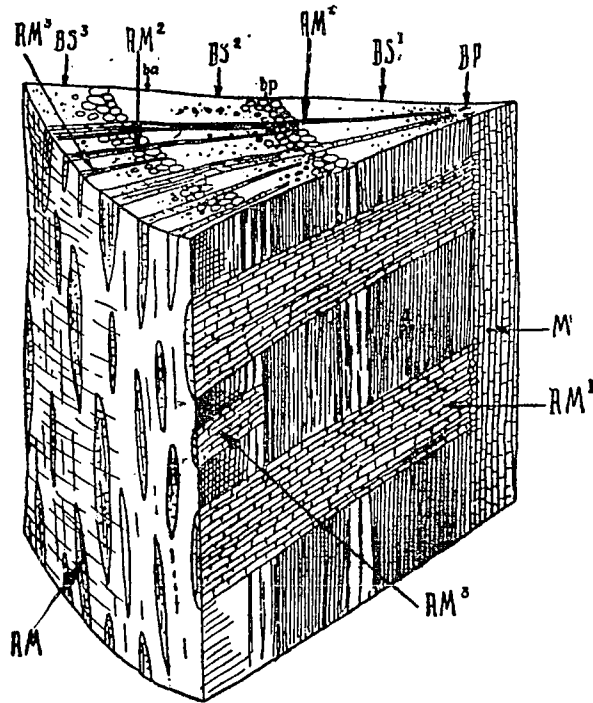


Fig. 8.

Figura semiesquemática representando la estructura de un trozo de madera de tres años de edad,

BP, madera primaria.—BS, madera secundaria, formada en el primer año.—BS, madera secundaria formada en el segundo año —bp, vasos en corte transversal, y en corte longitudinal.—M, médula.—RM, rayo medular que parte de la madera formada en el segundo año.—RM, rayo medular que parte de la madera formada en el tercer año:

Los vasos de la madera están formados de una multitud de células dispuestas en filas y separadas unas de otras por paredes transversales que son continuas en los vasos cerrados o *imperfectos* y más

o menos reabsorbidos en los vasos perfectos. En los primeros, la savia para pasar de una célula a otra debe sufrir la ósmosis lo que retarda su ascensión. Estos vasos corresponden a una vida poco activa del vegetal.

Cuando la actividad vital es mayor y por consiguiente la circulación más activa, las paredes transversales desaparecen total o parcialmente, formando entonces vasos perfectos. Los vasos adultos son elementos muertos de la planta; no contienen ni citoplasma ni núcleo y sus paredes son rígidas, de espesor relativamente fuerte y de naturaleza celulosa-leñosa. Al principio de la formación de un vaso, se ven, en el lugar que va a ocupar, células superpuestas conteniendo núcleo y citoplasma; después estas células se van alargando y el volumen relativo de sus vacuolas aumentando continuamente, mientras que las sustancias protoplásmicas disminuyen hasta reducirse a una delgada capa que se adhiere a la superficie interior de la pared celular. Esta pared simultáneamente ha ido aumentando de espesor, pero no de una manera uniforme porque en ciertos puntos que se llaman **puntuaciones**, el espesor se conserva invariable. Después las paredes transversales comienzan a hincharse en su parte media y terminan formando una solución celoidal que no tarda en desaparecer.

El proceso de la formación de un vaso termina, cuando estos tabiques han desaparecido completamente por haberse reabsorbido.

Los vasos no sirven indefinidamente para conducir la savia ascendente; al cabo de algún tiempo, variable con la naturaleza de la planta, los vasos se encuentran vacíos y no sirven ya, sino para dar rigidez a la planta.

TEJIDOS ACCESORIOS DE LA MADERA.—Los vasos que constituyen el elemento fundamental de la madera y sirven para conducir la savia ascendente, se hallan rodeados de otros elementos que desempeñan una función accesoria. Cuando estos elementos sirven para sostener la madera, **forman** el tejido que se llama tejido de sostén; cuando ciertas sustancias alimenticias del organismo vegetal se acumulan en sus células para ser consumidas en una época determinada, se dice que estos elementos forman un **tejido de reserva** y por último, cuando esos elementos tienen como función especial segregar algunas sustancias que ha elaborado el organismo vegetal, se dice que dichos elementos forman un **tejido glandular**.

TEJIDO DE SOSTEN.—El tejido de sostén de la madera está constituido por las fibras y por el parenquima. Las fibras son casi siempre de sección poligonal (fig. 6). y de paredes más o menos gruesas según la naturaleza de la planta y la edad de la parte considerada. Sus células son alargadas y casi por completo lignificadas; el diámetro de su lumen es muy reducido y éste, a veces, se encuentra dividido por delgadas paredes transversales que dividen la fibra, y hacen de ésta una verdadera fila de células sin núcleo ni citoplasma, en una palabra, de células muertas.

TEJIDO DE RESERVA.—Está constituido por el parenquima formado de células vivas, con un citoplasma rico en leucoplastos de diversos tipos, y una pared celular delgada en la madera de reciente formación.

En las regiones de más edad y por lo mismo más resistentes, el parenquima está formado de células vivas, pero de menor actividad funcional, y de paredes más gruesas y resistentes. Cuando termina la actividad funcional, el parenquima, se transforma en esclerenquima y entonces forma con las fibras el tejido de sostén.

TEJIDO GLANDULAR.—Este tejido está constituido por células vivas, cuya función especial es la elaboración de ciertos productos que la planta no utiliza y que por lo mismo constituyen productos de deshecho. Estos tejidos son raros en la madera, salvo en algunos árboles resinosos en los que se presentan formando canale por donde se acumula la resina como sucede en la madera de pino. En otros árboles no pertenecientes a las coníferas, el tejido glandular forma tubos cilíndricos que se ramifican en la planta y que contienen una substancia espesa que se llama látex.

DESARROLLO DE LA MADERA.—Las nuevas células de madera se forman en el tejido reproductor que se halla situado entre la corteza y la última capa de madera formada. A este tejido se llama cambium y está constituido por células vivas, conteniendo núcleo, protoplasma e inclusiones orgánicas e inorgánicas esenciales para el crecimiento. La primera etapa del proceso de la multiplicación de la célula, consiste en la división del núcleo y en la formación de una membrana protoplásmica entre los dos núcleos que resultan de la división. Esta membrana será más tarde la pared que separe las dos células hermanas. Una de éstas, forma inmediatamente una nueva célula de madera y la otra una célula del nuevo cambium y cuando ésta a su vez haya adquirido su completo des-

arrollo, volverá a reproducirse repitiéndose el mismo proceso indefinidamente.

En el primer año de vida, en el pequeño tallo que produjo la semilla, hay una madera, que se llama **primaria**, de estructura simple constituida por vasos imperfectos y parenquima de paredes delgadas suaves y formadas de celulosa ligeramente lignificada. Esta madera se haya rodeada del **cambium primario**.

Después, en el curso de ese año, se forma, con todas las células de madera de reciente formación, un primer anillo de madera secundaria; el segundo año el cambium crea un nuevo anillo de madera secundaria; el tercer año un tercer anillo y así sucesivamente. Se encontrarán por consiguiente sobre la sección transversal de un tronco tantos anillos de crecimiento como años de edad tenga el árbol.

ANILLOS DE CRECIMIENTO.—En un anillo de crecimiento se observan dos zonas muy distintas: una hacia el interior demasiado porosa y otra hacia el exterior mucho más compacto. La primera constituye lo que se llama madera de primavera y la otra la madera de otoño, nombres que corresponden a las estaciones del año en que se forman.

En primavera la vegetación es muy activa, la savia circula abundantemente y para satisfacer esta necesidad se forman, en la madera, vasos muy amplios. El tejido de circulación es predominante y las fibras relativamente raras.

En otoño la vegetación es lenta, la planta no tiene necesidad de un aparato de circulación tan desarrollado y los vasos que se forman en esta época son de lumen reducido y las fibras predominan. En la primavera siguiente, se forma contra la madera de otoño, la madera de primavera y la marcada diferencia entre estas dos maderas permite fácilmente señalar dónde termina el año precedente y dónde comienza el nuevo año. (fig. 9.)

ESPOSOR DE LOS ANILLOS DE CRECIMIENTO.—Examinando los anillos de crecimiento se observa que no todos tienen el mismo espesor. En los primeros años el espesor va aumentando, alcanza un máximo y después disminuye indefinidamente. Estas variaciones están en relación con la actividad de la circulación de la savia: un anillo de fuerte espesor corresponde a un aumento considerable de la superficie total de las hojas. Esta gran **superficie foliar** entraña una transpiración considerable, es decir, una eliminación de vapor de agua constantemente compensada por el agua

de la savia ascendente que las raíces toman del suelo. Son pues, necesarios, para la circulación activa de esta savia, vasos amplios y numerosos y por consiguiente una madera bien desarrollada. En un árbol de edad, la superficie foliar varía, pero de una manera casi insensible de modo que los anillos de crecimiento anual serán cada vez de menor espesor a medida que el árbol envejece.

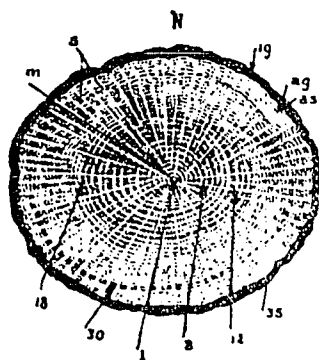


Fig. 9

Corte transversal de un tronco de árbol.—mostrando 35 anillos de crecimiento.—s, anillo delgado formado en un año seco.—m, médula.—ag, y ag, liber.—lg, corteza.

Puede suceder, sin embargo, que al lado del anillo de máximo espesor se encuentre el anillo de espesor mínimo. Dede entenderse en este caso que durante ese año la planta no estuvo en sus condiciones normales de vida (tiempo muy seco, hielo prematuro, invasión de insectos, que destruyen las hojas, etc. etc.)

DURAMEN Y ALBURA.—Sobre la sección transversal de un tronco, se distinguen dos zonas de color distinto: una en el centro del tallo, de color obscuro que se llama duramen o madera vieja y otra exterior de color claro que se llama albura o de nueva formación.

La madera del duramen es la de más antigua formación y posee ya todas las cualidades inherentes a la especie a que pertenece, el tiempo no mejora ya esas cualidades y toda modificación sufrida por esta madera es una alteración.

La madera de la albura, es la de reciente formación y con la edad va transformándose continuamente en duramen. El límite

entre estas dos zonas es en algunas plantas, bien neto aunque formando una línea irregularmente sinuosa; en otras es casi insensible y por último existen plantas en que la distinción entre el duramen y la albura no existe. La constitución anatómica de las maderas de estas dos zonas es la misma; pero en el contenido de sus células difieren mucho.

La madera de reciente formación, está completamente llena de savia rica en materias albuminoides, en almidón, en sustancias solubles como el azúcar, etc. Estas sustancias provienen de la savia descendente que conducida por los vasos acribillados del liber, llega al cambium, tejido eminentemente activo, donde la savia interviene en la formación de las nuevas células de madera. Todas esas sustancias que sirven a la alimentación de la planta y a la elaboración de nuevos tejidos, son particularmente fermentescibles y cuando se corta un árbol, si no se toma la precaución de eliminar estas sustancias, bien pronto se le encuentra invadido por parásitos.

En la madera de antigua formación, todas esas sustancias nitrogenadas y carbohidratadas han desaparecido casi por completo transformándose en compuestos más estables y no asimilables por los seres vivientes y algunas veces, entre esas sustancias finales, se encuentran hasta antisépticos.

El duramen es además mucho menos rico en agua que la albura, se colora generalmente en rojo y la lignificación de sus células es total.

TRANSFORMACION DE LA ALBURA EN DURAMEN.—

Cuando una capa de albura pasa al estado de duramen, se producen los fenómenos siguientes:

- 1o.—El almidón desaparece.
- 2o.—El tanino aparece, reemplazando al almidón. El tanino se halla primeramente en el jugo de las células del parenquima y de allí poco a poco se va fijando sobre las paredes de los elementos y especialmente sobre las paredes de las fibras. Este tanino que reemplaza al almidón, es seguramente uno de los productos de la transformación del almidón.

LIGNIFICACION

Hemos dicho hasta ahora que a medida que progresa la evolución de una célula sus paredes se van lignificando, pero no hemos

dicho todavía en qué consiste este proceso. En realidad, poco se sabe sobre esta cuestión que pudiera aplicarse a una planta cualquiera porque hasta la fecha no se han observado las diversas etapas de este proceso sino en muy pocas plantas.

En el tallo del centeno, (planta monocotiledónea), por ejemplo, se ha observado la existencia, de la lignina en grandes proporciones y probablemente esta sustancia existe ya desde las primeras etapas de su desarrollo. A los diez días de nacido, se ha encontrado que la proporción de lignina era de 11.6% y después de ocho semanas esta proporción sube al 14%.

En general, la proporción de lignina que se encuentra en las paredes de la célula aumenta con la edad, al mismo tiempo que aumenta a cantidad de celulosa, lo que hace suponer que la formación de la lignina no resulte de la absorción de ciertos coloides elaborados por el protoplasto, puesto que se sabe que la permeabilidad de las paredes va disminuyendo con la edad.

La tabla siguiente indica las proporciones de lignina que se encuentran en tallos de centeno de diferentes edades.

edad en días.	Lignina %
192	13.03
223	17.24
231	18.57
239	18.86
253	19.07
274	20.49

La lignina ejerce una grande influencia sobre las propiedades físicas de la pared celular. Se observa en efecto, que la lignificación produce un aumento en la dureza, una disminución en la extensibilidad de la membrana, y permite el paso del agua suprimiendo casi por completo el hinchamiento. Es así como en las fibras se observa que su capacidad de hinchamiento disminuye al aumentar su grado de lignificación.

La lignificación se inicia desde las primeras etapas del desarrollo de una célula y termina cuando desaparece el protoplasto que es la sustancia viviente de la célula. Se dice entonces que la lignificación es total.

II

**RELACION ENTRE LA ESTRUCTURA DE LA MADERA
Y SUS PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS**

PROPIEDADES FISICAS

La estructura de la madera está íntimamente ligada con sus propiedades físicas, de tal modo que conociendo éstas pueden determinarse con bastante aproximación aquellas y recíprocamente.

Entre las propiedades físicas más importantes se tiene la dureza que en la práctica se mide por el número de kilogramos necesarios para hundir en la madera, perpendicularmente a la dirección del las fibras, un punzón de 1 cm². de sección a una profundidad de 1.27 m. m.

Esta propiedad varía mucho no sólo con la naturaleza de la madera, sino también con las condiciones en que se desarrolló la vida del árbol, la época de corte, el proceso de secado, etc.; pero cualquiera que sea la naturaleza de la madera y todas las otras condiciones, la dureza crece con el número de fibras lignificadas por unidad de sección transversal.

El cuadro siguiente muestra la relación entre la dureza de una madera y la proporción de lignina que contienen sus células.

Nombres: Clasificación. Celulosa por ciento: Lignina por ciento

Pople.	muy suave	63	21
Tilo	muy suave	53	29
Guayaco	muy dura	21	36
Ebano	muy dura	20	36

HUMEDAD.—Es el por ciento de agua que contiene la madera. Varía en una misma planta, de una región a otra. En las partes más antiguas que constituyen el duramen, la humedad es pequeña; y es muy grande en la madera de reciente formación. La humedad varía también con la época de corte. Cuando la vegetación es muy activa la madera contiene mayor cantidad de agua que cuando la vegetación se halla suspendida y la diferencia entre la máxima y la mínima humedad de una madera, es al rededor del 10%.

La madera fresca, cortada en trozos y expuesta al aire, elimina lentamente su agua pero nunca totalmente, porque siempre conserva una cierta cantidad que puede determinarse por secados en la estufa. Estas determinaciones han dado una proporción de 15 a 20% para la humedad residual. Si después de eliminada toda el agua, se expone nuevamente al aire, la madera adquiere otra vez

PROPIEDADES FÍSICAS

La estructura de la madera está íntimamente ligada con sus propiedades físicas, de tal modo que conociendo éstas pueden determinarse con bastante aproximación aquellas y recíprocamente.

Entre las propiedades físicas más importantes se tiene la dureza que en la práctica se mide por el número de kilogramos necesarios para hundir en la madera, perpendicularmente a la dirección del las fibras, un punzón de 1 cm². de sección a una profundidad de 1.27 m. m.

Esta propiedad varía mucho no sólo con la naturaleza de la madera, sino también con las condiciones en que se desarrolló la vida del árbol, la época de corte, el proceso de secado, etc.; pero cualquiera que sea la naturaleza de la madera y todas las otras condiciones, la dureza crece con el número de fibras lignificadas por unidad de sección transversal.

El cuadro siguiente muestra la relación entre la dureza de una madera y la proporción de lignina que contienen sus células.

Nombres: Clasificación. Celulosa por ciento: Lignina por ciento

Pople.	muy suave	63	21
Tilo	muy suave	53	29
Guayaco	muy dura	21	36
Ebano	muy dura	20	36

HUMEDAD.—Es el por ciento de agua que contiene la madera. Varía en una misma planta, de una región a otra. En las partes más antiguas que constituyen el duramen, la humedad es pequeña; y es muy grande en la madera de reciente formación. La humedad varía también con la época de corte. Cuando la vegetación es muy activa la madera contiene mayor cantidad de agua que cuando la vegetación se halla suspendida y la diferencia entre la máxima y la mínima humedad de una madera, es al rededor del 10%.

La madera fresca, cortada en trozos y expuesta al aire, elimina lentamente su agua pero nunca totalmente, porque siempre conserva una cierta cantidad que puede determinarse por secados en la estufa. Estas determinaciones han dado una proporción de 15 a 20% para la humedad residual. Si después de eliminada toda el agua, se expone nuevamente al aire, la madera adquiere otra vez

humedad que varía con el estado higrométrico y con la temperatura del aire. La curva de la fig. (10), nos dá las humedades que adquiere una madera seca, expuesta al aire húmedo a la temperatura constante de 21° C.

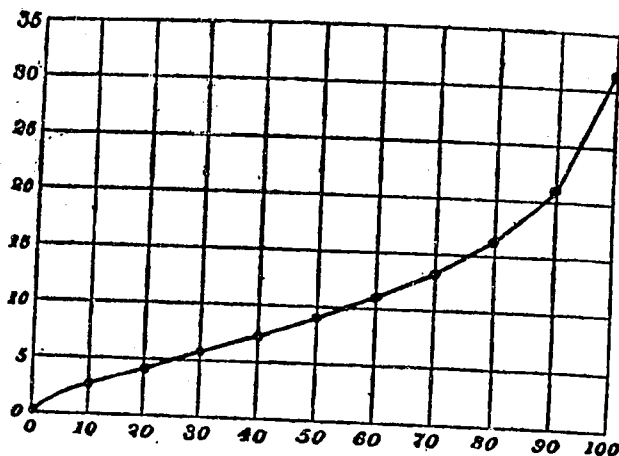


Fig. 10

Curva que muestra la relación entre la humedad de la madera y la humedad ambiente.

Eje horizontal: por ciento de humedad relativa.
Eje vertical: por ciento de humedad de la madera.

DENSIDAD.—Hay que distinguir la densidad real o absoluta y la densidad aparente.

La densidad real, es la de la materia leñosa y se determina reduciendo la madera a polvo muy fino y midiendo después la densidad de este polvo por alguno de los métodos conocidos. Se encuentra así que la densidad varía poco con la naturaleza de la madera como lo muestran los datos de la tabla siguiente:

Nombres:	Densidad:
Pino.	1.5060
Haya.	1.5339
Roble.	1.5395
Abeto.	1.5639

Por otra parte la densidad de la celulosa es 1.5925, muy superior como se vé a la densidad de la madera más densa, lo que signi-

fica que la lignina y en general todas las materias incrustantes forman un grupo menos denso que la celulosa. Sin embargo, esto puede no afirmarse porque hay todavía incertidumbre sobre el verdadero valor de la densidad de la celulosa.

He adoptado aquí el valor de 1.5925 tomando la media de dos determinaciones; una hecha sobre celulosa de madera y otra sobre celulosa de algodón que dieron los resultados siguientes:

Celulosa de madera	1.5750
Celulosa de algodón	1.6100
Media	1.5925

DENSIDAD APARENTE.—La densidad aparente varía mucho de una madera a otra. La tabla siguiente indica estas densidades que fueron determinadas sobre muestras previamente sacadas en una estufa a 105° C.

Nombres:	Densidad aparente
Pino	0.51
Abeto	0.52
Haya	0.66
Roble	0.71

La densidad aparente, como se ve es casi siempre inferior a la unidad lo que explica su poder de flotación en el agua. Hay sin embargo unas plantas que dan madera con una densidad aparente superior a la unidad y entre éstas la más densa es el *Rhamnidium-ferreum*, árbol nativo de los Estados Unidos y cuya densidad aparente es 1.302.

RELACION ENTRE LA DENSIDAD APARENTE Y LA REAL.—Designemos por d la densidad aparente y por V . el volumen de una muestra de madera. Tendremos la fórmula

$$d = M \div V$$

Pero M . que es la masa leñosa, es igual al volumen V . que realmente ocupa, multiplicando por la densidad real D . Se tendrá entonces.

$$M = V.D$$

y por consiguiente

$$d = D \times V \div V$$

de donde

$$V = V \times d \div D$$

Aplicaremos esta fórmula al pino para calcular el volumen V , realmente ocupado por su materia leñosa:

Para la madera de pino, se tiene de las dos tablas anteriores:

$$D \dots\dots 1.5060$$

$$d \dots\dots 0.51$$

y aplicando la fórmula tendremos:

$$V = 0.33 V \text{ aproximadamente.}$$

En esta madera hay por consiguiente un volumen vacío igual a los $\frac{2}{3}$ del volumen total de la muestra, es decir que un 66% del volumen de la madera de pino, está lleno de aire o de agua según que se tenga madera seca o madera verde.

Un cálculo semejante podrá hacerse con todas las demás maderas y este cálculo sirve para determinar el por ciento de agua contenido en una madera verde, dato indispensable para determinar las condiciones en que debe efectuarse el secado de las maderas recientemente cortadas.

En el pino se tiene:

X humedad

p peso de la materia leñosas

P peso total.

por consiguiente:

$$X = (P - p) \times 100 \div P.$$

Substituyendo valores en la fórmula anterior y haciendo los cálculos indicados, se obtiene;

$$X = 57. \% \dots\dots \text{humedad}$$

CONSTITUYENTES DE LA MADERA.—Los principales constituyentes, de la madera son: la **celulosa**, la **lignina** y las **hemicelulosas**, designando con este último nombre los hidratos de carbono que son disueltos por los álcalis diluidos, fácilmente hidrolizados por las soluciones diluidas de ácidos minerales en caliente y destruidos por el reactivo de Schulze mientras que la celulosa resiste comparativamente a estos reactivos.

Las hemicelulosas son anhídridos de azúcares hexosa y pentosa. El xilano, arabano, manano y galactano dan por hidrólisis xilosa arabinosa manosa y galactosa respectivamente.

También se encuentran, aunque en muy pequeñas proporciones almidón, proteína y diversas sales minerales que en la incineración de la madera constituyen las cenizas. Al lado de todos estos compuestos se encuentran otros productos secundarios elaborados por la célula, que de ordinario no se consideran como constituyentes de la madera tales como la pectina etc.

COMPOSICION ELEMENTAL.—La madera del tronco, tiene la siguiente composición centesimal.

	Haya	Roble	Alamo
C	46.69	50.64	50.31
H	6.07	6.03	6.32
O	43.11	42.05	42.39
N	0.93	1.28	0.98

Las proporciones de C, H, O y N que aparecen en esta tabla, se han calculado considerando la madera libre de cenizas.

Comparando estos datos, se observa que la composición centesimal es casi independiente de la naturaleza de la madera pudiendo adoptarse en la práctica la composición media siguiente:

C	50%
H	6,,
O	44,,

COMPOSICION ANALITICA DE LA MADERA. HEMICELULOSA.—Las maderas duras son más ricas en hemicelulosas que las maderas suaves, como lo demuestran los datos de la tabla siguiente, en la que las diversas maderas aparecen en su orden cro-

ciente de dureza:

Azúcar por ciento	Abeto	Abedul	Piuo
Xilosa	26.0	61.0	24.0
Glucosa	23.4	14.4	21.4
Galactosa	3.4	3.5	4.2
Manosa	24.6	7.1	43.4
Total	77.4	86.0	93.0

LIGNINA Y CELULOSA.—Las proporciones de celulosa y de lignina son muy variables de una madera a otra, pero estas variaciones son todavía más sensibles cuando se consideran maderas de diversas regiones de una misma planta.

En general, la proporción de lignina decrece de la base del tronco hacia arriba y del centro a la periferia.

CENIZAS.—La composición de las cenizas varía mucho con la naturaleza de la madera como puede verse en la tabla siguiente:

(Resultados basados sobre 10000 partes de madera seca.

	K ₂ O	CaO	MgO	SiO ₂
Pino (alburá)	5.40	5.25	2.09	0.93
Haya „	19.24	12.56	6.77	0.59
Robié „	19.56	6.93	2.93	0.53

Estas sustancias minerales se encuentran en la madera ya sea absorbidas en forma soluble o bien combinadas con sustancias orgánicas e inorgánicas formando compuestos insolubles.

Una cierta proporción de estos compuestos puede, a veces, extraerse fácilmente con agua. Así por ejemplo, reduciendo a polvo muy fino un pedazo de madera de campeche con el 2.32% de cenizas se encuentra después de un lavado prolongado con agua que esta proporción de cenizas se ha reducido al 2.03%.

Otras veces estas sustancias minerales pueden reducirse demasiado por medio de un tratamiento especial. La madera de abeto tratada con ácido clorhídrico, pierde casi por completo sus cenizas pues de 0.05% baja a 0.07% después del tratamiento. La madera hervida con ácido sulfúrico durante varias horas dá una ceniza que todavía contiene sales de los álcalis pero en muy reducida proporción y Berthelot encontró que calentando el carbón de madera con uno por ciento de ácido clorhídrico a 100° C, la proporción de pota-

sio y de calcio se reducen al 5% de su valor original y que estos elementos quedaban en el carbón formando compuestos orgánicos.

Como se ha dicho ya al principio de este trabajo, el análisis microscópico permite descubrir depósitos cristalinos en el lumen de los vasos y de las fibras. Esto sucede especialmente en las maderas duras como en el roble donde se descubren abundantes depósitos de oxalato de calcio y en el *sideroxilon cinereum*, planta tropical notable por su dureza y por los grandes cristales de oxalato de calcio que en él se descubren. Todas las sustancias minerales se encuentran sobre todo en las hojas y en la corteza; pero existen también en el tallo y en las raíces, aunque en mucho menor proporción como lo indica la siguiente tabla, en la que constan los resultados obtenidos por Violette:

Composición de los diversos órganos de un peral (madera seca)

	Cenizas %
Hojas	7.118
Parte superior corteza	3.454
Parte media "	3.682
Parte inferior "	2.903
Raíz "	1.129

PECTINAS.—Según Fellemer hay tres compuestos que deben considerarse bajo este nombre: la pectosa, la pectina y el ácido péctico. La pectosa que también se llama Proto-pectina, se encuentra en los frutos no maduros transformándose en pectina insoluble cuando los frutos alcanzan su madurez o cuando se les hierve con agua e ácidos diluidos.

Tratando la pectosa con álcali, se forma una sal del ácido péctico de la que se puede obtener después el ácido por los métodos ordinarios.

Tratando la pectosa por el agua de cal o por el cloruro de calcio se precipita cuantitativamente la pectina y ésta, tratada a su vez, por los álcalis diluidos dá lugar a la formación de alcohol metílico y acetona.

En la madera, tanto la pectosa como la pectina y el ácido péctico forman casi enteramente la lámina media de la pared que separa dos células contiguas y en ella el ácido péctico se encuentra siempre el estado de pectato de calcio.

El papel de estas sustancias en la constitución de los tejidos vegetales, ha sido estudiado por Mangin en 1891 y sus conclusiones han sido confirmadas por experiencias muy recientes. Según él, la lámina media de la pared que separa dos células contiguas, en la época de su formación está constituida únicamente de pectosa, y sobre ella se deposita después una **capa secundaria** y una **capa terciaria** de celulosa. Estas capas sufren bien pronto modificaciones muy profundas: la pectosa de la capa primaria se transforma en pectato de calcio insoluble, mientras que las capas secundaria y terciaria se transforman en lignina.

Posteriormente, Fellemberg descubrió que los tejidos de los retoños del fresno, son muy ricos en pectina pero muy pobres en lignina y que cuando estos retoños, con el tiempo se transforman en madera, llegan a ser pobres en pectina pero ricos en lignina.

De las tres sustancias pécticas conocidas, solo la pectina es soluble en el agua, pero todas son fácilmente disueltas por los álcalis diluidos a la inversa de lo que sucede con la celulosa que exige álcalis concentrados o ácidos fuertes. No se disuelven en el reactivo de Schweitzer ni dan coloración azul en presencia del yodo solo, o en presencia del yodo y del ácido sulfúrico y todas estas reacciones establecen una distinción muy clara entre las sustancias pécticas y la celulosa.

Además, mientras que la celulosa fija los colorantes ácidos, las sustancias péctica tienen afinidad por los colorantes básicos, tales como el azul de metileno, pero el principal reactivo de los compuestos pécticos es el rojo de rutenio o sesquicloruro de rutenio amoniacal: $\text{Ru}_2(\text{OH})_2\text{Cl}_4 \cdot 7\text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ que no colora tampoco la lignina; sin embargo si esta sustancia se trata previamente con potasa o agua de Javelle, adquiere bajo la acción del rojo de rutenio un tinte rojo muy vivo:

ALMIDON.—Hemos visto anteriormente que esta sustancia se produce por fotosíntesis en las hojas verdes de las plantas y que formando parte de la savia descendente llega hasta los tejidos de reserva donde se desarrollan los amiloplastos durante el período de actividad de las hojas.

Pasado este período el almidón queda almacenado en esos tejidos pero al iniciarse nuevamente la vegetación, o sea en la prima-

vera, la capa
te ocluida

La tab
te el otoño

vera, la cantidad de almidón disminuye quedando siempre una parte ocluída en las células donde permanece indefinidamente.

La tabla siguiente dá el por ciento de almidón contenido durante el otoño en el tronco de algunos árboles.

Abedul	2.65%
Olmo	5.90%
Castaño	2.65%

III

QUIMICA DE LA CELULOSA Y DE LA LIGNINA.

QUIMICA DE LA CELULOSA

La celulosa pertenece al grupo de los hidratos de carbono que son productos de la primera oxidación de los alcoholes polivalentes primarios o secundarios que dan respectivamente las quitosas y las aldosas. Se consideran como tales solamente las sustancias que poseen las funciones aldehído-alcohol o cetona-alcohol en carbonos vecinos.

El nombre de hidratos de carbono proviene del hecho de que la mayor parte de estos compuestos corresponden a la fórmula $C_n (H_2O)_n$; es decir, que contienen el H y el O en la proporción en que estos elementos se encuentran en el agua; pero esta designación no es apropiada porque existen excepciones como la ramnosa. $C_6 H_{12} O_5$.

Los hidratos de carbono se dividen en dos clases principales: Monosacáridos: que son los que por hidrólisis no se desdoblán en compuestos que poseen todavía las propiedades de los hidratos de carbono.

Polisacáridos: que son los que por hidrólisis se desdoblán en compuestos que poseen todavía las propiedades de los hidratos de carbono.

La celulosa es un polisacárido cuya composición centesimal es la siguiente:

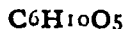
C.....	44.44 %
H.....	6.18 "
O	49.38 "

y por tanto su fórmula mínima será: $C_6 H_{10} O_5$, pero de hecho esta molécula se encuentra siempre polimerizada y debe escribirse por lo tanto de la manera siguiente.



La verdadera magnitud molecular de la celulosa no se ha determinado pero es seguramente muy grande.

Es, como el almidón, un múltiplo de $C_6 H_{10} O_5$ pero mientras el almidón es un complejo que en los organismos vegetales puede sufrir transformaciones (destrina, maltosa etc.) la celulosa representa un complejo estable y definitivo de condensación del grupo.



Esta poliosa entra como principal componente en las paredes

de las células de las plantas junto con la lignina. En los diversos vegetales se halla más o menos puras; así la de la madera y la de los copos de algodón se diferencian por el diverso grado de pureza.

PROPIEDADES DE LA CELULOSA. HIGROSCOPICIDAD:

La celulosa, tiene la propiedad de absorber el agua tanto más rápidamente cuanto más dividida se encuentra y durante esta absorción se observa una elevación de temperatura.

Es necesario advertir, sin embargo, que esta elevación de temperatura no es exclusiva de la celulosa; ya en 1822 Poullet observó que cuando un polvo se humedece con un líquido en el que no se disuelve hay una elevación de temperatura. En el carbón seco y en la sílice, por ejemplo, se desarrollan cerca de 18 cal. por gramos cuando se trata por agua y Parks demostró que el calor desarrollado es proporcional al área de la superficie expuesta por el sólido y que la cantidad de calor desarrollado por centímetro cuadrado es aproximadamente de 0.00 105 cal. a la temp. de 7° C.

La higroscopicidad del algodón absorbente ha sido determinada por Masson y Richards poniéndolo en un desecador con ácido sulfúrico de tensión de vapor constante. Después es llevado hasta peso constante exponiéndolo 24 horas a la acción absorbente del pentóxido de fósforo. La diferencia entre el peso primitivo y el final referido a 100 da la humedad. Esta humedad es de 17.70% cuando el grado higroscópico del aire del desecador es de 97.2%

De acuerdo con los autores de este procedimiento, el verdadero valor de la absorción se obtiene tomando la media de los valores obtenidos en una primera determinación hecha por evaporación de la humedad y otra hecha por absorción de la humedad, teniendo la precaución de que las dos determinaciones se hagan a igual temperatura.

La higroscopicidad de la celulosa se reduce por un calentamiento arriba de 100° C., y por esta razón, las determinaciones de higroscopicidad deben hacerse siempre secando la muestra a bajas temperaturas.

PROPIEDADES COLOIDALES:—La celulosa, como toda sustancia cuya molécula se halla polimerizada, es un coloide, es decir, una sustancia susceptible de disolver algunos líquidos aumentando de volumen para formar una solución sólida a la que se dá el nombre de gel. La celulosa, en determinadas condiciones, es un disolvente tan enérgico de algunos de éstos líquidos que al hinchar-

se pierde completamente su rigidez pasando a una forma pastosa y si la cantidad de líquido es muy grande el gel pastoso llega a formar una solución coloidal o sol.

Una solución coloidal está formada de partículas muy pequeñas de gel que se extienden en el líquido en exceso y ocupan todo el volúmen con una repartición que permanece sensiblemente homogénea si ha sido agitada convenientemente.

Se llama peptonización el fenómeno por el cual un coloide puesto en presencia de un líquido, se dispersa en él y dá una solución coloidal. La peptonización es pues, para los coloides, lo que la disolución para los cristaloides. Las propiedades coloidales de la celulosa varían con su grado de polimerización, es decir, con el valor de n de la fórmula $(C_6H_{10}O_5)_n$. En general esto se verifica en todas las moléculas polimerizadas: al menor valor de n corresponde siempre el mínimo grado coloidal y muchas veces cuando n vale 1 la substancia deja de ser un coloide.

Las propiedades físicas y químicas de la celulosa pueden clasificarse en dos grupos: uno que comprende todas las propiedades que dependen del modo como se hallan agrupados los seis átomos de carbono, los diez hidrógenos y los cinco oxígenos y estas propiedades serán comunes a todos los isómeros de la serie $(C_6H_{10}O_5)_n$.

El otro grupo comprende las propiedades que dependen del valor de n es decir del grado coloidal del compuesto.

Así por ejemplo, en la serie almidón; $(C_6H_{10}O_5)_n$, las propiedades comunes a todos los isómeros son: el hinchamiento en el agua con formación de engrudos; la coloración azul que toman con el yodo; su transformación en maltosa bajo la influencia de una diastasa; en glucosa bajo la acción de los ácidos etc., etc., y las propiedades no comunes, que dependen de n varían según la procedencia del almidón (papa, trigo, maíz, arroz) así vemos que todos dan engrudo; pero a diferentes temperaturas comprendidas entre 65 y 80°.

PROPIEDADES QUÍMICAS:—La celulosa, como todos los coloides, es de una grande inactividad química debido a que todas las afinidades de las moléculas parciales están satisfechas y ella no posee como afinidades libres más que aquellas que no tienen papel que desempeñar en la polimerización.

Estas afinidades libres dan lugar a un cierto número de reacciones de las que, unas ponen de manifiesto que la celulosa en muchos casos se comporta como un alcohol alifático, aunque de estructura muy complicada.

Entre las reacciones características de los alcoholes alifáticos tenemos:

1.)—La formación de un alcoholato, cuando se trata el alcohol con un álcali cáustico, el hidróxido de sodio por ejemplo.

2.)—La formación de ésteres, cuando se trata el alcohol por los ácidos.

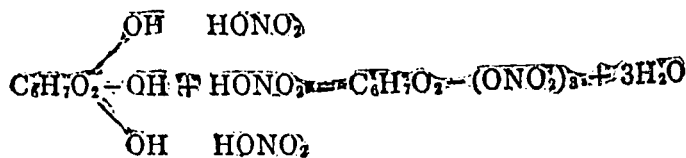
3.)—La formación de éteres cuando se trata el alcohol por ésteres o bien por la acción de los alcohol-halógenos sobre el alcohol.

4.)—La oxidación del alcohol con formación de un aldehído y mediante una oxidación posterior, con formación de un ácido.

Estas reacciones caracterizan también a la celulosa porque en efecto, tratándola por el hidróxido de sodio dá lugar a la formación de un compuesto de propiedades análogas a las de un alcoholato, que por saponificación regenera la celulosa. Esta celulosa regenerada es químicamente idéntica a la celulosa común; su mayor actividad se debe solamente al hinchamiento que han sufrido sus fibras durante el proceso. Se denomina en este estado, celulosa mercerizada

Esta primera reacción nos demuestra que la celulosa posee el grupo oxhidrilo OH.

La celulosa, bajo la acción de los ácidos dá lugar a la formación de un compuesto con propiedades químicas análogas a las de los ésteres. Por ejemplo: la celulosa bajo la acción del ácido nítrico, en condiciones determinadas, dá lugar a la formación de un trinitrato de celulosa:



compuesto análogo al trinitrato de glicerina que nos demuestra que la celulosa posee tres grupos OH.

Los ésteres de la celulosa obtenidos hasta la fecha, nos indican que tres, es el máximo número de grupos OH, que posee la molécula simple de celulosa.

La celulosa sometida a la acción de los alcohol-halógenos forma

un compuesto análogo a los éteres de la serie alifática, si se toma antes la precaución de mercerizarla o disolverla para que se encuentre en una forma fácil de reaccionar.

Los éteres de celulosa que se han obtenido no representan un producto homogéneo, sino una mezcla de éter di y trimetilico; sin embargo, parece que la parte principal está constituida de trimetil-celulosa, lo que está de acuerdo con los resultados obtenidos en la esterificación.

Por oxidación la celulosa dá lugar a la formación de un compuesto llamado oxixelulosa que posee el grupo COH que caracteriza a los aldehidos y el grupo COOH característico de los ácidos.

Las reacciones que acabamos de mencionar nos demuestran que la celulosa debe considerarse como un alcohol que posee tres grupos OH sin embargo, mientras que en los alcoholes alifáticos, por oxidación se obtienen compuestos bien definidos, en la celulosa, los compuestos obtenidos están formados por una mezcla de celulosa no oxidada, de aldehidos y de ácidos, en diversas proporciones. Lo mismo se observa en el fenómeno de la esterificación; tratándose de un alcohol alifático se obtiene un éster determinado, mientras que en el caso de la celulosa se obtiene siempre una mezcla de ésteres mono, di y tri, aunque en condiciones apropiadas, uno de ellos es el que predomina.

Otra diferencia esencial que se nota entre un alcohol alifático y la celulosa consiste en que la mayor parte de las reacciones que hemos indicado son siempre reversibles tratándose de los alcoholes alifáticos y reversibles únicamente en determinadas condiciones tratándose de la celulosa.

En el caso de los nitratos de celulosa, por ejemplo, la reacción de saponificación no se verifica sino en el caso de que se use como agente de saponificación el ácido sulfúrico. Cuando se usa el hidróxido de sodio la saponificación no se verifica pues el nitrógeno del nitrato no se desprende completamente y el ácido nítrico primeramente formado se reduce, en parte, a ácido nitroso y en parte a amoníaco. En cuanto a la celulosa, resulta completamente degradada puesto que pasa en solución sin que pueda precipitarse por los ácidos.

Entre los productos de esta reacción se encuentran oxiácidos orgánicos, especialmente ácido oxipirúvico: $\text{HO}\cdot\text{H}_2\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{COOH}$ y otros productos de oxidación de la celulosa.

Otras reacciones de la celulosa que no se refieren a su carácter alcohol son:

1o.—La hidrolisis.

2o.—La destilación seca.

HIDROLISIS: La celulosa es fácilmente hidrolizable, es decir, que en presencia del agua, y en ciertas condiciones, hay ruptura de la molécula compleja y fijación en ese punto de una molécula de agua. Las sustancias así formadas toman el nombre de **hidrocelulosas** y tienen por fórmula general $(C_6H_{10}O_5)_n \cdot H_2O$

En general, todos los ácidos minerales en solución diluída ejercen sobre la celulosa una acción hidrolizante que es muy lenta en frío, pero mucho más rápida en caliente y sobre todo en presencia de catalizadores. La hidrolisis toma el nombre de clorolisis cuando se efectúa mediante el ácido clorhídrico en solución diluída.

Si la celulosa se encuentra unida a otras sustancias como sucede en la madera, el ácido clorhídrico en solución diluída aún en caliente no produce la clorolisis. En este caso solo la pectina y la lignina son atacadas verificándose en parte una cloración de la lignina que dá lugar a un compuesto llamado cloruro de lignona. Esta sustancia es soluble en álcali diluído, o en una solución de sulfito de sodio, lo que permite separarla de la masa fibrosa. Lo que queda es únicamente celulosa no atacada.

Este método de cloración puede ser empleado para determinar la cantidad de celulosa que contiene la madera y hasta puede decirse que de todos los métodos propuestos hasta la fecha éste es el mejor, dado que es el único en que la celulosa no sufre ninguna transformación, cosa que no sucede en todos los demás.

FORMULA DE CONSTITUCION DE LA CELULOSA

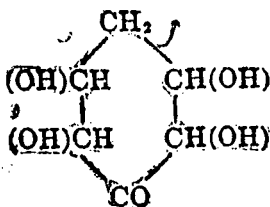
La fórmula de constitución de una substancia debe explicar todas las reacciones conocidas y permitir la previsión de otras no realizadas todavía.

Desgraciadamente hasta la fecha este problema no se ha resuelto de un modo general, debido sobre todo a que la naturaleza de las reacciones que puede sufrir una substancia dependen de varias causas: la temperatura, la presión y la concentración de los reactivos que intervienen.

Tratándose de la celulosa, este problema se complica más debido a que en la mayoría de sus reacciones hasta en las más simples, se encuentra no una sola substancia si no una mezcla de diversas substancias imposibles de aislar. Consideremos por ejemplo su hidrólisis por medio del ácido clorhídrico; obtenemos como resultado de esta hidrólisis no únicamente glucosa, sino también celulosa no hidratada y entre estos dos límites, toda una serie de celulosas con distintos grados de hidratación.

Se comprende pues, que en la imposibilidad de establecer una fórmula de constitución de la celulosa, se hayan propuesto varias más o menos aceptables según el número de reacciones que estén de acuerdo con ella.

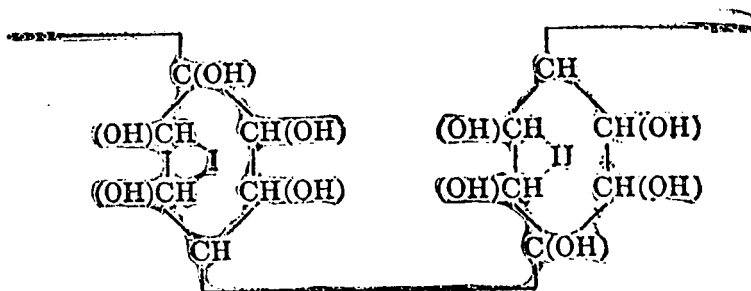
Una de las más antiguas (1900) fue la propuesta por Cross y Bevan que dá a la celulosa una constitución cíclica derivada del ciclo-hexano y que es la siguiente:



Ellos aceptan después, que varias de estas moléculas se unen para formar la molécula compleja.

$(C_6H_{10}O_5)_n$

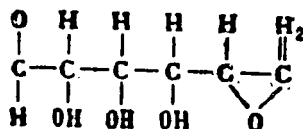
y que la unión entre dos moléculas sucesivas se efectúa, porque un hidrógeno del grupo CH_2 de una de las moléculas pasa al grupo CO de la molécula siguiente, para formar el grupo COH; como sigue:



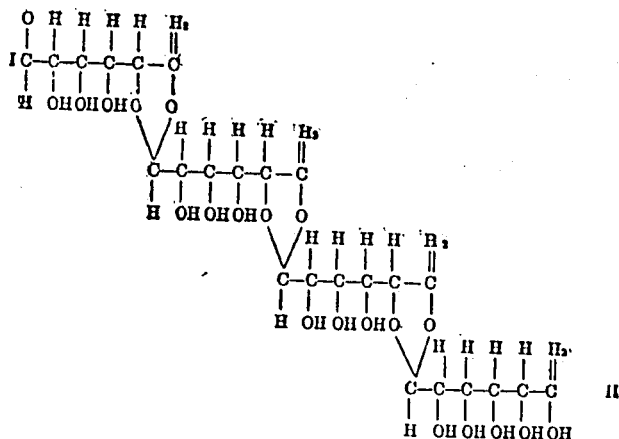
Esta fórmula explica entre otras cosas la resistencia de la celulosa a los agentes químicos; pero es entonces difícil de comprender por qué la estructura de este anillo se descompone tan fácilmente en una cadena abierta al formarse la glucosa por medio de los ácidos.

Algo más interesante es otra fórmula publicada en 1914 por Tollens. Este químico consideró como fundamental la fácil hidratación de la celulosa por medio de los ácidos transformándose en glucosa y la existencia de tres grupos oxhidrilos necesarios para formar el triacetato de celulosa.

La fórmula que él propone para una molécula componente es:

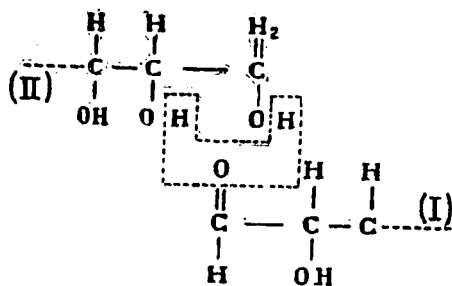


y admite que dos moléculas sucesivas se unen como lo indica el esquema siguiente:



La estabilidad de la molécula de la celulosa se explica aquí por la naturaleza de la unión de molécula a molécula, que como se ve, se efectúa por dos valencias del carbón a dos oxígenos formando por consiguiente una unión acetal.

Tollens supone que la molécula compleja de celulosa se forma con cuatro moléculas simples; pero en la época en que él propuso su fórmula se admitía que este número era mayor. Supone también que estos cuatro grupos se unen formando un anillo cerrado, lo que quiere decir entonces que en esta unión los dos hidrógenos de I y el oxígeno de II se separan produciéndose así una nueva unión acetal, como lo indica el esquema siguiente:

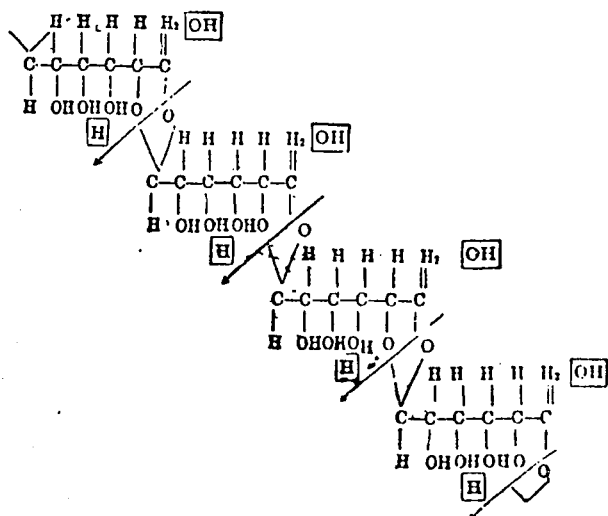


El fenómeno de la hidratación se explica con la fórmula de Tollens de la manera siguiente:

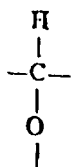
Las dobles ligaduras con el oxígeno se rompen gradualmente hasta que por último toda la molécula de celulosa se convierte en glucosa. Si las cuatro moléculas componentes de la molécula compleja de celulosa se transforman en glucosa, la hidrólisis total exigirá cuatro moléculas de agua y dará cuatro moléculas de glucosa, de acuerdo con la fórmula.



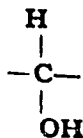
En el siguiente esquema se indica el mecanismo de la hidrólisis

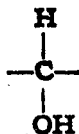


LA adición de la molécula de agua se efectúa de modo que del grupo.



resulte el grupo:





Simultáneamente el grupo aldehído se separa. El grupo oxhidrilo del agua se une al grupo $\cdot\text{CH}_2\text{O}\cdot$ formándose así un cuarto grupo CH_2OH

Otras reacciones pueden explicarse por medio de la fórmula de Tollens pero no seguiré su discusión porque las investigaciones últimas sobre esta cuestión, han demostrado que la idea de que la celulosa esté formada de moléculas de cadena cerrada debe abandonarse definitivamente.

Una de las fórmulas que más éxito ha tenido durante algunos años es la propuesta por Green en 1904.

Green es de opinión que una fórmula de constitución de la celulosa debe ser capaz de explicar los hechos siguientes:

1o.—La celulosa forma un compuesto triacetil y un compuesto trinitro, y por consiguiente debe poseer tres grupos oxhidrilo.

2o.—La celulosa no reacciona con la fenilhidrazina, ni con hidroxilamina y además en estado puro no tienen ningún poder reductor no posee pues ni grupos aldehído ni grupos cetona; pero por hidrólisis los grupos aldehído resultan fácilmente.

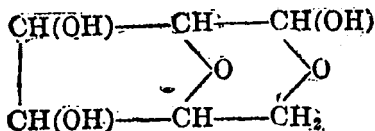
3o.—La celulosa por hidrólisis se transforma en glucosa.

4o.—En condiciones determinadas la celulosa tratada por el ácido bromhídrico da bromometilfurfurol.

5o.—La oxixelulosa da ácido isosacárico.

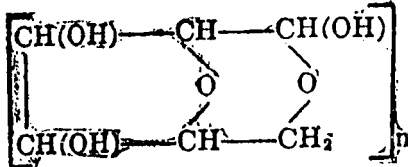
6o.—Tratando la nitrocelulosa con un álcali se produce el ácido oxipirúvico.

Estas condiciones según Green se encuentran satisfechas en la siguiente fórmula:

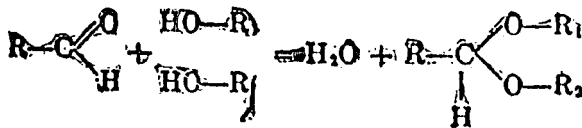


En esta forma la celulosa es un derivado hidrofurano y un anhidrido interno de glucosa.

Green acepta después, que la molécula total de celulosa está formada de varias de estas moléculas individuales y por consiguiente la fórmula de la celulosa será

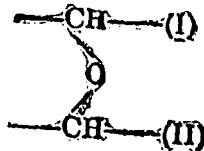


La fórmula de Green puede verse también como un acetal interno. Tales compuestos resultan en general por la acción de los alcoholes sobre los aldehidos; el oxígeno del grupo aldehido reacciona con dos átomos de hidrógeno del alcohol para formar agua, como lo indica la siguiente ecuación.



En los acetales, como vemos los radicales R_1 y R_2 se ligan al grupo aldehido por intermedio del oxígeno.

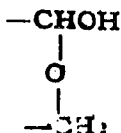
En la fórmula de Green el carácter acetal está representado en el grupo central:



en el que el grupo I consiste en un residuo alcohólico y el grupo II en un residuo aldehido; ambos unidos por intermedio del oxígeno.

Puesto que los acetales comparados con los aldehidos son estables frente a los álcalis, Green explica la resistencia de la celulosa hacia los álcalis por medio de su carácter acetal. Esta resistencia puede aumentarse por el hecho de que en la celulosa la formación del acetal se verifica en el interior de las moléculas,

Green atribuye también a la celulosa un carácter aldehído en estado latente y esto se expresa también en sus fórmulas; Podemos en efecto aceptar que el grupo:



se transforma por adición de agua, en dos grupos:



y de aquí por eliminación de agua en los grupos

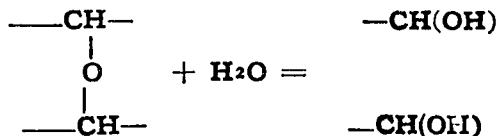


El proceso de la adición y de la eliminación de agua no explica el proceso de la hidrólisis, pues ésta debe resultar de una adición permanente de agua; lo que quiere decir que después de la adición de agua la composición debiera permanecer constante.

Debe mencionarse sin embargo, que el carácter aldehído en estado latente nunca se ha observado en la celulosa.

La fórmula de Green está de acuerdo con la formación del triacetato y de los otros ésteres semejantes, pues que contiene únicamente tres grupos oxhidrilos.

Un grado de acetilación más alto es posible, únicamente, si el oxígeno del grupo central se transforma por adición de agua, en dos nuevos grupos oxhidrilos de acuerdo con la fórmula:



De aquí se deduce que para realizar una alta acetilación de la celulosa, es necesario siempre una previa hidrólisis. Esto está de acuerdo con la experiencia y debe considerarse como un caso particular de una ley general establecida por Ost que dice que el número de grupos oxhidrilos activos aumenta con el grado de hidrólisis, puesto que los átomos de oxígeno que unen entre sí los distintos re-

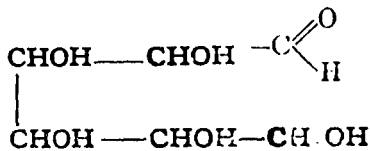
siduos de la glucosa, en la molécula de la celulosa, se transforman por la adición de una molécula de agua en dos nuevos oxhidrilos.

Los derivados de la celulosa con esos dos o más oxhidrilos activos pueden considerarse como diferentes dextrinas de la celulosa. Sin embargo, puesto que esas dextrinas manifiestan un poder reductor, deben poseer el grupo aldehído y de aquí que sea necesario que al mismo tiempo que la hidrólisis ocurre en el oxígeno del grupo central, se efectúe una adición de agua en el oxígeno del segundo grupo.

De este modo tendremos primero :



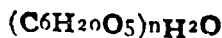
y de aquí por eliminación de agua :



Pero esta substancia es justamente la glucosa y por consiguien te las fórmulas anteriores nos representan el proceso de la hidrólisis completa de la celulosa. La formación de la dextrosa debe pues considerarse como el resultado de una hidrólisis progresiva de las moléculas individuales de la celulosa y las dextrinas de la ceuosa deben considerarse por lo tanto como el producto de la polimerización de las moléculas de glucosa en el que el grado de polimerización depende del grado de hidrólisis.

Puesto que el grado de hidrólisis nunca es definido y apenas con mucha dificultad puede limitarse, esto explica la variación en la composición de las dextrinas así como la dificultad de aislar productos individuales homogéneos.

Según este concepto, la formación de la dextrina no requiere una despolimerización de la molécula compleja de la celulosa, es decir, que en la fórmula

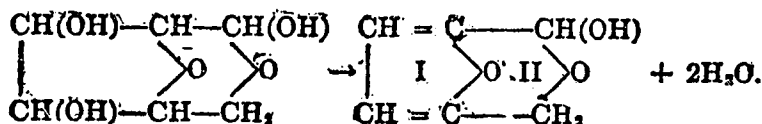


el grado de hidrólisis no influye en el valor del múltiplo n ; o en

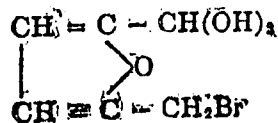
otros términos: cuando se acepta la fórmula de Green la hidrólisis se hace en dos etapas. En la primera, la hidrólisis se limita a las moléculas individuales de la celulosa sin que n varíe y en la segunda etapa, hay despolimerización de las moléculas complejas, es decir, que n disminuye hasta dar lugar a la formación de moléculas individuales de glucosa.

Finalmente, la fórmula de Green explica la formación del bromometilfurfurol de la celulosa del modo siguiente:

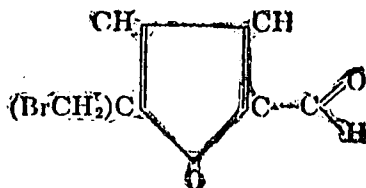
La celulosa desprende primero dos moléculas de agua dando un producto intermedio:



Si a este producto intermedio se le trata por el ácido bromhídrico el oxígeno del segundo puente se desprende y se transforma en



si ahora este nuevo producto elimina una molécula de agua, el grupo CH(OH)_2 , se transforma en un grupo aldehído y resulta entonces una molécula de bromometilfurfurol.



INVESTIGACIONES DE FREUNDENBERG Y DE KARRER

El resultado de estas investigaciones ha señalado el camino que debe seguirse en la determinación de una fórmula de constitución de la celulosa: tratando resaltar la importancia fundamental de la celulosa como compuesto elemental de la molécula de celulosa.

La celulosa puede definirse como una óxosa compuesta de dos moléculas de glucosa poseyendo un grupo alcohólico. La mejor prueba de esta definición se encuentra en el reciente descubrimiento hecho por Dornbushoff y Briedel, de que la celulosa se forma por la acción de enzimas sobre la glucosa.

La composición empírica de la celulosa es la misma que la de la malosa: esto es: $C_6H_{10}O_5$ y las dos sustancias deben considerarse como isómeros de una misma serie que resultan de la unión de dos moléculas de glucosa con eliminación de una molécula de agua.



Los experimentos de Freundenberg y de Karrer han puesto en evidencia que la celulosa preexiste en la molécula de la celulosa. Estos experimentos se efectuaron primero sobre almidón y permitieron llegar a la conclusión de que en la molécula de almidón preexiste la molécula de malosa que es la constituyente básica.

En efecto, la malosa resulta directamente del almidón y por la acción de una molécula de agua, luego en el almidón la malosa debe hallarse en su forma anhidra, es decir, como malosa.

Por otra parte, la semejanza que se descubre entre el almidón y la celulosa cuando se comparan sus valores de combustión y sus relaciones con una misma sustancia particularmente con los ácidos permitieron adoptar tanto para la celulosa como para el almidón la fórmula $C_6H_{10}O_5$ para la molécula simple de estas sustancias.

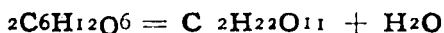
Y si en el almidón preexiste la molécula de constituyente básica en la celulosa éste preexiste en la molécula de constituyente básica y la celulosa no sería entonces sino el resultado de una polimerización de la constituyente básica. El grado de polimerización no es conocido, sin embargo hay suficientes razones para creer que no es muy grande como se cree a raíz de las experiencias de Freundenberg y de Karrer.

INVESTIGACIONES DE FREUNDENBERG Y DE KARRER

El resultado de estas investigaciones ha señalado el camino que debe seguirse en la determinación de una fórmula de constitución de la celulosa; haciendo resaltar la importancia fundamental de la celobiosa como compuesto elemental de la molécula de celulosa.

La celobiosa puede definirse como una biosa compuesta de dos moléculas de glucosa poseyendo un grupo aldehído. La mejor prueba de esta definición se encuentra en el reciente descubrimiento hecho por Bourquelot y Briedel, de que la celobiosa se forma por la acción de enzimas sobre la glucosa.

La composición empírica de la celobiosa es la misma que la de la maltosa; esto es: $C_{12}H_{22}O_{11}$ y las dos sustancias deben considerarse como isómeros de una misma serie que resultan de la unión de dos moléculas de glucosa con eliminación de una molécula de agua.



Los experimentos de Freundenberg y de Karrer han puesto en evidencia que la celobiosa preexiste en la molécula de la celulosa. Estos experimentos se efectuaron primero sobre almidón y permitieron llegar a la conclusión de que en la molécula de almidón preexiste la molécula de diamilosa que es la anhidro-maltosa.

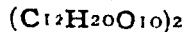
En efecto, la maltosa resulta directamente del almidón por la adición de una molécula de agua, luego en el almidón la maltosa debe hallarse en su forma anhidra, es decir, como diamilosa.

Por otra parte, la semejanza que se descubre entre el almidón y la celulosa cuando se comparan sus calores de combustión y sus reacciones con una misma sustancia particularmente con los álcalis, permitió adoptar tanto para la celulosa como para el almidón la fórmula global $C_{12}H_{20}O_{10}$ para la molécula simple de estas sustancias.

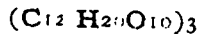
Y si en el almidón preexiste la molécula de anhidro-maltosa en la celulosa debe preexistir la molécula de anhidro-celobiosa y la celulosa no sería entonces sino el resultado de una polimerización de la anhidro-celobiosa. El grado de polimerización no es conocido, sin embargo hay suficientes razones para creer que no es muy grande como se creía antes de las experiencias de Freundenberg y de Karrer.

De las investigaciones hechas sobre el almidón, llegaron estos autores a la conclusión de que el grado de polimerización de la molécula compleja de almidón no debe ser superior a 3 y puesto que el valor del calor de combustión de la celulosa es muy semejante al del almidón es muy probable que el índice de polimerización de la celulosa sea también cuando más igual a 3.

La fórmula global sería entonces

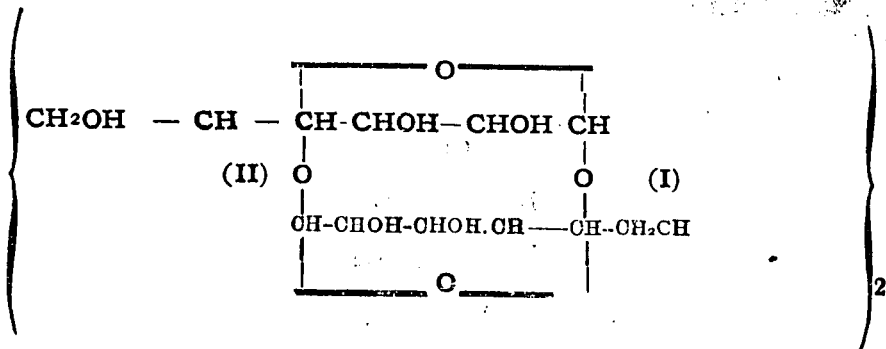


o bien



Otras investigaciones de carácter puramente físico basadas en la estructura cristalina de las fibras de celulosa, han venido a robustecer la idea de que el índice n no debe ser superior a 3 y que más bien debe adoptarse el valor 2.

La fórmula de constitución de la celulosa propuesta por Herzog y por Karrer como resultado de todos los trabajos que acabamos de mencionar es la siguiente:



Esta fórmula está de acuerdo con todas las reacciones de la celulosa: contiene 3 grupos oxihidrilos capaces de ser reemplazados; no posee ningún grupo aldehído; por hidrólisis, la unión por medio del oxígeno O (II) se rompe y resulta la celobiosa. Si la ruptura de la molécula se hace por el oxígeno (I) se obtiene la glucosa.

La formación de la hidrocélulosa y de la oxícélulosa puede explicarse también por medio de esta fórmula.

En resumen la fórmula de Herzog y de Karrer parece ser has-

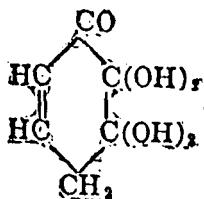
ta ahora una de las más satisfactorias a pesar de que posteriormente han sido propuestas otras, basadas en los trabajos realizados hasta la fecha con el mismo objeto.

QUIMICA DE LA LIGNINA

El estudio de la lignina es extraordinariamente difícil debido a la imposibilidad de aislarla sin causarle cambios. Por otra parte su composición química depende no solamente de la naturaleza de la madera sino también de la parte del árbol de donde proviene.

Este estudio lo limitaré pues a la discusión de una fórmula de constitución propuesta por Cross y Bevan, que es actualmente la que mejor explica la mayor parte de las reacciones que caracterizan a esta sustancia.

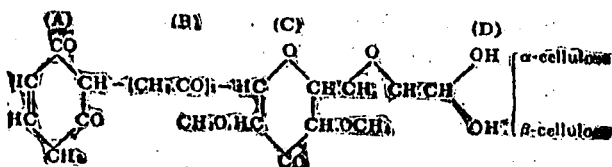
Hemos visto en la pag. (32)^a, que tratando la lignina con cloro, se obtiene un compuesto $C_{19}H_{18}Cl_4O_9$, que posee un carácter quetónico y al que Cross y Bevan han designado con el nombre de cloruro de lignona. Su constitución es semejante a la de los derivados del cloro del pirogalol, leucogalol y mairogalol derivados a su vez del tipo general.



y unidos por puentes oxígeno a tres complejos C_6 :

Calentando el cloruro de lignona, se obtiene un sublimado de cloro-quinona y por reducción da tricloro-pirogalol. El cloruro de lignona y los derivados del cloro del pirogalol dan reacciones idénticas en presencia del sulfito de sodio y del coloruro férrico.

Para explicar este comportamiento del complejo lignona así como sus relaciones con las celulosas; *a* y *b*, Cross y Bevan proponen la siguiente fórmula de constitución de la lignina.

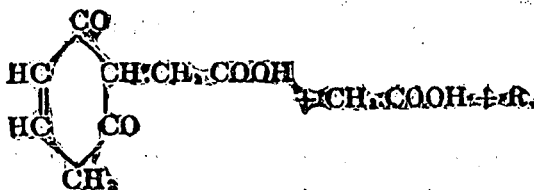


En el grupo bencénico A, la cloración tiene lugar en los grupos etilenos CH_2 para formar un cloruro de quinona.

La presencia de un grupo queteno en B explica la formación del ácido acético por hidrolisis, oxidación y destilación seca.

La presencia de un grupo pirona o hidropirona C explica la formación de acetona y de maltol a temperaturas elevadas, mientras que la reacción entre la ligno-celulosa con los bisulfitos y la formación de lignino-sulfonatos se explican por la existencia del grupo aldehído D.

Esta fórmula puede considerarse como diquetido sustituido que por hidrolisis en B, daría la forma quetónica de un ácido dihidroxifenilacético.



La presencia del anillo pirona no parece ser indispensable en la fórmula de constitución de la lignina, porque la formación de acetona en la destilación destructiva podría explicarse por una descomposición secundaria del ácido acético y la formación del maltol podría también explicarse como un producto de la destilación de las celulosas a y b, que según Cross y Bevan acompañan siempre a la lignina.

Otros autores han propuesto fórmulas para la lignina. Klason, por ejemplo, teniendo en cuenta que la lignina y el alcohol coniférico tienen algunas reacciones análogas ha considerado la lignina como una especie de glucósido con dos núcleos aromáticos que tendrían grupos CH_3O , OH y un grupo lateral $\text{CH}=\text{CH}$ y CH_2OH además del grupo fundamental de la celulosa y la fórmula bru-

ta sería probablemente $(C_{40}H_{42}O_{11})_n$, en la cual entraría un producto de condensación de los ácidos coniferílico y oxiconiferílico.

Pero la lignina es claramente un compuesto no uniforme y las recientes investigaciones de Klason parecen indicar cuando menos dos ligninas: la a lignina $C_{22}H_{22}O_7$ y la b lignina $C_{19}H_{18}O_9$; la primera representando aproximadamente el 63% y la segunda el 37% de la lignina total.

Una fórmula de la lignina debería ser capaz de prever los siguientes radicales constitutivos: metoxilo, acetilo, oxhidrilo y tal vez arabinosa. Los grupos oxidrilo, pueden existir en dos estados de combinación, como fenol o como alcohol alifático.

La pirocatequina, el ácido pirocatéquico y la vainillina se obtienen por la degradación de la lignina. Klasor ha encontrado alcohol coniferílico y Pictet y Gaulis han aislado eugenol de los productos de la destilación al vacío de la lignina.

Todos estos compuestos pueden derivarse de un compuesto de fórmula general:



y la mayor parte de las fórmulas de constitución de la lignina propuestas hasta la fecha, están basadas en la polimerización de este compuesto.

La madera se ha considerado también por Cross y Bevan, como un éster de ligno-celulosa, es decir, derivado de la celulosa (como alcohol polivalente) y del ácido lignico (lignina).

un
lico
las
nos
la
naa
si-
tal
los
ob-
al-
ro-
de

IV

METODOS DE ANALISIS

ro-
ste
o-
o-

METODOS DE ANALISIS

PREPARACION DE LA MUESTRA.—Para asegurar la uniformidad en los procedimientos, se ha convenido que todas las determinaciones se hagan con polvo de madera que pasen por un tamiz de 80 mallas pero que sea retenido por el tamiz de 100.

La muestra de madera se convierte primero en serrín con una sierra circular provista de una protección. Se muele luego en un molino de disco y se pasa por un tamiz de 80 mallas, separando todo el material que pase; el más grueso se vuelve a moler y a tamizar. Todo el material que pase el tamiz de 80 se tamiza después en el de 100 mallas, desechándose el que pase por éste último.

La muestra, secada al aire, se conserva en un frasco con tapón esmerilado para que el contenido de humedad se determine sólo una vez.

HUMEDAD.—Tres o cuatro gramos de la muestra se colocan en un pesa-filtros, y se ponen a secar en una estufa a 105° C., hasta que en dos pesadas sucesivas no se encuentre variación de peso. Esto requiere generalmente de 4 a 5 horas. El pesa-filtros debe estar bien tapado durante el tiempo que esté enfriándose en el desecador.

Todas las determinaciones químicas deben hacerse con muestras de material secado al aire y los resultados referirse al peso del material sin humedad. Debe evitarse secar la madera o la pulpa a elevadas temperaturas porque esto puede alterar el valor de las constantes químicas.

El secarlas al pentóxido de fósforo, aún en el vacío, es fastidioso y, excepto en circunstancias especiales, innecesario. Se ha encontrado, por otra parte, que no se observa error apreciable al secar en estufa.

Un método fácil, rápido y suficientemente exacto, para determinar la humedad ha sido ideado por Schwalbe, y es como sigue: La muestra se coloca en una retorta de cobre o en un matraz de destilación de Pirex cubierto con xileno. El tubo de desprendimiento se dobla hacia abajo de modo que se pueda insertar en un probeta graduada, enfriada con agua corriente. El matraz se calienta y el destilado se separa en una capa superior de xileno y la otra inferior de agua cuyo volumen se lee.

PARTE SOLUBLE EN AGUA FRÍA.—Se colocan 2 gramos de madera tamizada en un matraz de 400 c. c.; se le agregan 300 c. c., de agua y se le deja macerar a la temperatura ambiente por espacio de 48 horas agitándolo con frecuencia. La madera se vacía luego en un crisol de alundum tarado; se lava con agua fría, se seca y se pesa.

PARTE SOLUBLE EN AGUA CALIENTE.—Dos gramos de la muestra se ponen a digerir con 100 c. c. de agua, en un frasco de Erlenmeyer de 300 c. c., provisto de un condensador de reflujo. Después de calentar ligeramente durante unas tres horas, se vierte la madera en un crisol de alundum tarado, se lava con agua caliente, se seca y se pesa. La pérdida en peso, representa la cantidad de substancia soluble en agua caliente.

PARTE SOLUBLE EN ALCALI.—Se ponen dos gramos de la muestra en un matraz de 250 c. c., agregando 100 c. c., de una solución de hidróxido de sodio al 1%. El matraz se coloca en un baño de María, cubierto con un vidrio de reloj y se agita de tiempo en tiempo. Al cabo de una hora, la madera se filtra, se lava con agua caliente, con ácido acético diluido y finalmente con agua, se seca y se pesa.

EXTRACTOS DE ÉTER Y ALCOHOL.—El extracto varía con la naturaleza del disolvente y la finura de la muestra. Pulpa sin blanquear al sulfito dió 0.58% de resina tratada con éter; después de una reducción a hidrocelulosa friable, por el tratamiento con ácido dió 1.09%.

...

Casi nada se sabe de la naturaleza del extracto de maderas duras. El extracto de madera de coníferas contiene grasas y resinas.

El extracto de alcohol contiene taninos, linosina, resinas altamente oxidadas y substancias resinosas relacionadas con la lignina. En circunstancias ordinarias, la cantidad de hidratos de carbono extraída es muy ligera; azúcares se encuentran en la mayoría de las especies sólo en muy pequeñas cantidades.

Steinschoeider encontró que el extracto de éter permanece

constante, después de cinco horas en tanto que el extracto de alcohol aumenta hasta las veinte horas.

Extracto de éter.		Extracto de alcohol.	
5 horas	1.15%	5 "	1.54%
8 "	1.17%	8 "	1.62%
12 "	1.14%	10 "	1.70%
		16 "	1.79%
		20 "	1.84%
		24 "	1.82%

La composición química de los extractos, prácticamente es la misma. Von Euler recomienda que la extracción con el alcohol se continúe por 24 horas puesto que la extracción completa requiere varios días.

MANIPULACION.—Una muestra de tres o cuatro gramos de polvo seco de madera, se extrae con éter en un extractor Soxhlet durante seis horas. Se quita el solvente y el residuo que queda en el matraz del extracto se seca y se pesa. La muestra que se trató por éter se somete a una nueva extracción con alcohol durante ocho horas después de haber eliminado por evaporación todo el éter que retenía.

CENIZAS.—De tres a cinco gramos de madera se incineran en un crisol de platino colocado en una mufla a la temperatura del rojo sombra, se enfría y se pesa hasta obtener constancia en el peso.

DETERMINACION DE LA CELULOSA.—Los métodos de determinación de la celulosa, basados en el uso de hidróxido de sodio, del peróxido de sodio, de una mezcla de ácido nítrico y de clorato de potasio, del peróxido de hidrógeno y del amoníaco, del ácido nítrico y del permanganato de potasio, del ácido nítrico y de otros agentes oxidantes, no son de recomendarse, debido a que ocasionan la degradación de la celulosa. El uso de álcalis cáusticos, bisulfitos y ácidos, produce la hidrólisis de la celulosa.

Klason determina la celulosa con una solución de bisulfito de sodio y ácido sulfuroso. La solución se prepara disolviendo 80 gramos de bisulfito de sodio en 500 c. c., de agua, agregando 200 c. c., de ácido clorhídrico N y agua hasta completar un litro. La madera y la solución se ponen en un matraz y se calientan por cuatro días

a unos 100°. Después de este tiempo esta solución se renueva y se repite el calentamiento hasta que ya no se observe acción. El pino dá una cantidad de 54% de celulosa, la cual no disminuye con el calentamiento continuo con nueve líquido. Este procedimiento requiere mucho tiempo.

La lignina puede separarse calentando la madera con fenol solo o bajo la acción de una pequeña cantidad de un ácido mineral. El rendimiento en celulosa es notablemente más bajo que por el método del cloro.

Los métodos más recomendables se basan en la oxidación y sustitución de la lignina por los halógenos. El procedimiento más conveniente es el de Cross y Bevan que consiste en el empleo de cloro.

Se pueden obtener resultados semejantes con agua de bromo y amoníaco y con una solución acuosa saturada de cloro; pero su uso requiere mucho tiempo.

Para evitar la alteración de la celulosa y asegurar una acción uniforme sobre la lignina, Sieber recurrió recientemente al uso del agua de cloro.

Otra modificación consiste en tratar la madera humedecida con una solución de cloro en tetracloruro de carbono; los productos clorados se separan de la manera acostumbrada, con una solución caliente de sulfato de sodio al 2%.

El método de clorar la madera influye sobre el rendimiento de la celulosa. El procedimiento de Sieber y Walter en el que la madera es clorada en un crisol de Gooch, es muy generalmente empleado. Mahood ha obtenido menos celulosa por este procedimiento que por el método de la cloración en crisol, lo cual se debe quizás a una alta temperatura o bien a una mayor concentración del cloro cuando se usa el crisol. La acción del cloro, sobre el filtro de algodón fue suficiente para ocasionar un error por exceso de 0.29% en la determinación de la celulosa.

El tiempo de la cloración y la concentración de el cloro debería regularse. Cuando la madera es clorada y luego calentada con la solución de sulfito de sodio, la pérdida de peso, como se verá en el cuadro siguiente, es casi proporcional a la concentración del cloro.

Abeto blanco		Abedul amarillo	
Burbujas de cloro por minuto	Pérdida de peso por ciento	Burbujas de cloro por minuto	Pérdida de peso por ciento
52 55	12.84	44.45	15.31
79 78	16.31	72.74	21.57
120-122	22.58	120 122	26.11

La cloración en exceso dá por resultado formación de oxixelulosa y pérdida de celulosa. Ritter ha demostrado que la lignina se puede separar tan rápidamente por cloración lo mismo en tres minutos como en mayor tiempo. La cloración parece ser, sobre todo un fenómeno que se verifica sobre la superficie, de modo que la reacción pronto se hace más lenta. Un corto período de cloración favorece la producción de celulosa.

Las condiciones físicas de la muestra son también de gran importancia. Se han usado raspaduras; raspaduras pasadas por tamiz de 75 mallas pero retenidas por el de 100; birutas de 0.005 de pulgada sacadas con un cepillo de carpintero; polvo de finura indeterminada; y polvo pasado por tamiz de 80 y retenido por el de 100. Mahood encontró que el máximo rendimiento de celulosa se obtiene empleando madera en esta última forma.

ESPECIES	Tamaño del polvo malla.	Por ciento de celulosa
Abeto del Oeste (<i>Larix Occidentalis</i>)	40 50	49.10
	50 80	50.54
	80 100	52.49
	100 120	51.03
Eucalipto (<i>Eucalyptus Globulus</i>)	40-60	56.18
	60 80	56.22
	80-100	59.69
	100-120	59.09

La forma ideal del material para determinar la celulosa es la fibra entera, pero es difícil obtenerla. La madera en polvo es más atacable porque las fibras quedan fraccionadas exponiendo así el interior de las células. Si el interior de la parte de la célula es casi pura celulosa ésta quedaría continuamente expuesta a la oxidación por el cloro. Klason tiene preferencia por el material en fibras. La madera pulverizada dá menor rendimiento de celulosa.

por el método del sulfito. Supone que hay dos clases de celulosa en la madera, y que una de ellas es más fácil de hidrolizarse. La madera de pino contiene 54% de celulosa, de la cual 47% es celulosa y 7% es celulosa

Cantidades de madera que excedan unos cuantos gramos no son uniformemente penetradas por el cloro mientras avanza la separación de la lignina. Pero a pesar de las objeciones hechas al polvo de la madera en el terreno químico y de manipulación, es recomendable el uso de esta forma, puesto que facilita la standarización del procedimiento.

La madera no debe someterse a la acción de los ácidos o los álcalis antes de la cloración. La purificación, preliminar con hidróxido de sodio diluido, como lo recomiendan Cross y Bevan disminuye el rendimiento de celulosa. Tampoco es de gran utilidad calentar la muestra con ácido acético y glicerina como lo recomiendan Jhonson y Hovey, toda vez que el contenido en pentosano de la celulosa resultante es ligeramente menor al obtenido por el método de Cross y Bevan

MANIPULACION.—Dos gramos de madera pasados por un tamiz de 80 a 100 se colocan en un crisol de alundum tarado, se tratan con una mezcla de alcohol y benzeno (32 partes de alcohol y 68 de benzeno) durante seis horas. Al cabo de este tiempo se elimina el disolvente por evaporación y la madera se lava con agua caliente después de lo cual se vierte en una copa de 250 c.c., por medio de una varilla de vidrio en punta. Se distribuye uniformemente la madera en el fondo de la copa con la varilla antes de colocarlo en el aparato de cloración (Fig. 11) donde se le enfría con agua corriente.

Se introduce luego cloro lavado a razón de 40 burbujas por minuto. Después de tres a cinco minutos de cloración, se saca la copa, se le agrega agua sulfurosa para destruir el exceso de cloro y se filtra el contenido. El residuo se lava con agua y se vierte nuevamente en la copa agregándole 100 c. c., de una solución de sulfito de sodio al 2%. Se mantiene la copa en un baño de agua hirviendo por treinta minutos, se filtra el contenido, se lava y luego se vuelve a clorar. La operación se repite hasta que el material clorado deja de dar un color rosado al añadir la solución de sulfito. La madera de coníferas requiere de 4 a 5 cloraciones y las maderas duras de dos a tres. La celulosa se blanquea después, añadiendo 20 c.

por el método del sulfito. Supone que hay dos clases de celulosa en la madera, y que una de ellas es más fácil de hidrolizarse. La madera de pino contiene 54% de celulosa, de la cual 47% es celulosa y 7% es celulosa

Cantidades de madera que excedan unos cuantos gramos no son uniformemente penetradas por el cloro mientras avanza la separación de la lignina. Pero a pesar de las objeciones hechas al polvo de la madera en el terreno químico y de manipulación, es recomendable el uso de esta forma, puesto que facilita la standarización del procedimiento.

La madera no debe someterse a la acción de los ácidos o los álcalis antes de la cloración. La purificación, preliminar con hidróxido de sodio diluido, como lo recomiendan Cross y Bevan disminuye el rendimiento de celulosa. Tampoco es de gran utilidad calentar la muestra con ácido acético y glicerina como lo recomiendan Jhonson y Hovey, toda vez que el contenido en pentosano de la celulosa resultante es ligeramente menor al obtenido por el método de Cross y Bevan

MANIPULACION.—Dos gramos de madera pasados por un tamiz de 80 a 100 se colocan en un crisol de alundum tarado, se tratan con una mezcla de alcohol y benzeno (32 partes de alcohol y 68 de benzeno) durante seis horas. Al cabo de este tiempo se elimina el disolvente por evaporación y la madera se lava con agua caliente después de lo cual se vierte en una copa de 250 c.c., por medio de una varilla de vidrio en punta. Se distribuye uniformemente la madera en el fondo de la copa con la varilla antes de colocarlo en el aparato de cloración (Fig. 11) donde se le enfría con agua corriente.

Se introduce luego cloro lavado a razón de 40 burbujas por minuto. Después de tres a cinco minutos de cloración, se saca la copa, se le agrega agua sulfurosa para destruir el exceso de cloro y se filtra el contenido. El residuo se lava con agua y se vierte nuevamente en la copa agregándole 100 c. c., de una solución de sulfito de sodio al 2%. Se mantiene la copa en un baño de agua hirviendo por treinta minutos, se filtra el contenido, se lava y luego se vuelve a clorar. La operación se repite hasta que el material clorado deja de dar un color rosado al añadir la solución de sulfito. La madera de coníferas requiere de 4 a 5 cloraciones y las maderas duras de dos a tres. La celulosa se blanquea después, añadiendo 20 c.

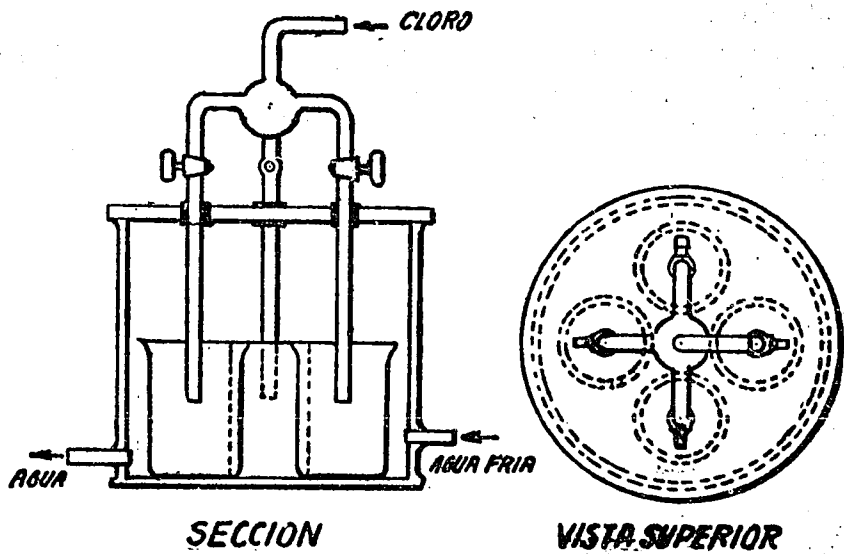


Fig. 11.

Aparato de Schorger para la cloración de la madera.

c., de una solución de permanganato de potasio al 0.1%, dejándola reposar 10 minutos y decolorándola por completo con agua sulfurosa. Se filtra, se lava, se vierte nuevamente en la copa, añadiendo 200 c. c., de agua y se calienta en el baño de vapor agitándolo de tiempo en tiempo durante 2 horas. La celulosa se filtra, se lava con agua caliente, después con alcohol y finalmente con éter y se seca en el horno a 105° durante dos horas. El crisol se coloca en un pesa-filtros durante su enfriamiento en el desecador. Después de esto se pesa, y la ceniza se determina quemando una parte de la celulosa en un crisol de platino.

La celulosa se hierve con agua para remover toda traza de ácido que haya sido retenida durante el proceso de la cloración y las trazas de permanganato de potasio se eliminan descomponiéndolo previamente en ditionato de manganeso y ácido sulfúrico por medio del ácido sulfuroso.

Si la celulosa no está bien lavada, como a menudo sucede cuando este lavado se efectúa en el mismo crisol, puede suceder que durante el secado, la celulosa adquiera un color oscuro y además siempre contendrá en éste caso cantidades más o menos importantes de carbo-hidratos solubles en agua caliente. La formación de estos carbo-hidratos parece ser debida a una hidrolisis parcial de la celulosa durante el proceso de la cloración.

DETERMINACION DE LA LIGNINA.—La lignina hasta en su ensayo cualitativo es el punto oscuro de la química de la madera. Después de muy cuidadosas consideraciones, se optó al fin, suprimir su determinación en los análisis de las maderas en vista de que no hay ningún método que permita obtener resultados siquiera aproximados, y esto a pesar de los muchos trabajos de investigación realizados hasta la fecha.

La grave dificultad en la lignina consiste en la imposibilidad de aislarla sin causarle modificaciones muy profundas, así por ejemplo en los métodos más prácticos que están basados en el empleo de los ácidos minerales fuertes se produce siempre una hidrolisis de la lignina que da lugar a una remoción parcial de los grupos metoxilo y a una saponificación que puede ser total de los grupos acetilo.

Los métodos que vamos a indicar se fundan en el empleo de los ácidos minerales para producir la hidrolisis total de los hidratos de carbono que existen en la madera.

METODO DEL ACIDO CLOHIDRICO.—Se sabe que una solución de ácido clorhídrico, (de concentración 41% o más) disuelve rápidamente la celulosa, y esta propiedad se aprovecha para determinar cuantitativamente la proporción de lignina contenida en la madera.

Para esto, se introduccen en un frasco la muestra de madera y veinte partes de ácido clorhídrico de peso específico 1.205. Se cierra el frasco y después de una vigorosa sacudida durante varios minutos se deja reposar en un lugar frío. A la mañana siguiente si la madera está libre ya de celulosa, se diluye el contenido del frasco con diez volúmenes de agua, se filtra y se lava hasta que el filtrado no dé ya ninguna reacción con el nitrato de plata.

Como el ácido clorhídrico fumante es de un manejo desagradable, Krull evita su uso substituyéndolo por gas HCl .

Para esto se introducen 5 gramos de madera hhumedecida con 15 c. c., de gua, dentro de un frasco de Claisen que se mantiene a 0° C. Esta madera se satura después con gas HCl , que se obtiene dejando caer gotas de ácido sulfúrico concentrado sobre ácido clorhídrico también concentrado y después de cerrar el frasco se deja reposar. Al cabo de 20 a 24 horas el ácido clorhídrico se deja desprender provocando previamente un vacío de 14 a 19 mm. al mismo tiempo que el frasco se calienta gradualmente hasta alcanzar la temperatura de 70° C.

El residuo seco que contiene todavía un 0.5% HCl ., se diluye y se hierve durante ocho horas en un condensador de reflujo con objeto de eliminar el ácido clorhídrico retenido.

Sin embargo, como esta eliminación es innecesaria en la determinación de la lignina puede operarse más simplemente como sigue: La madera una vez hidrolizada se diluye con agua hasta que la concentración de ácido retenido sea aproximadamente el 3%, se hierve esta solución durante dos horas en un condensador de reflujo y por último se filtra la lignina.

Koning y Becker aconsejan el empleo de 6 c. c., de agua por cada gramo de madera para obtener una solución suficientemente fluida.

El agua puede sustituirse ventajosamente por ácido clorhídrico ordinario concentrado y en este caso el empleo del condensador de reflujo es innecesario, bastará enfriar con agua el recipiente en que se recojan los vapores.

Otro método, para obtener la hidrólisis de los carbo-hidratos consiste en calentar la madera con una solución de ácido clorhídrico al 1% y a la presión de seis atmósferas durante seis o siete horas.

METODO DEL ACIDO SULFURICO.—La concentración del ácido que generalmente se emplea es de 72%. Este reactivo fue usado por Ost y Wilkening para hidrolizar celulosa, pero había sido empleado ya para la determinación de la lignina desde 1868.

Becker determina la lignina en la pulpa, mezclando por medio de una varilla de vidrio un gramo de madera con 20 c. c. de ácido sulfúrico de 72%. Cuando la masa se hace gelatinosa se agregan 80 c. c. de ácido y se deja reposar la mezcla durante 24 horas. Se diluye después con 1.5 partes de agua, se filtra, se lava con agua caliente, se seca, se pesa y se determina la proporción de cenizas para deducirla del resultado encontrado. La dilución y la precipitación consiguiente de la celulosa coloidal pueden evitarse calentando la mezcla a 30 o 35°, pues a estas temperaturas la fluidez es suficiente para facilitar la filtración sin necesidad de diluir la solución.

La filtración de la lignina se facilita mucho más diluyendo la mezcla y después hirviéndola por varias horas, porque de este modo se hidrolizan los hidratos de carbono coloidales existentes. Mahood y Cable tratan 2 gramos de madera con 10 partes en peso de ácido de 72%; lo dejan reposar durante 15 horas y al cabo de este tiempo diluyen la solución hasta que la concentración del ácido sea de 3% y después la hierven durante dos horas antes de filtrarla. La experiencia ha demostrado que conviene aumentar la cantidad de ácido usada para la hidrólisis a 15 c. c. por gramo.

Klason trata un gramo de madera con 50 c. c., de ácido sulfúrico de 64%, lo agita vivamente y lo deja reposar durante la noche, pero los resultados no se alteran si este reposo se prolonga durante 24 horas, después de esto, la mezcla se diluye, se filtra, se lava con agua fría y con agua caliente.

Las resinas y las grasas se eliminan lavando el filtrado con 50 c. c., de alcohol, y después con 5 c. c., de una solución 0.1 N de hidróxido de potasio con el objeto de neutralizar totalmente el ácido sulfúrico residual.

Se lava finalmente la lignina, se seca, se pesa y se determinan las cenizas.

Cualquiera que sea el ácido empleado, la lignina siempre retiene una cantidad más o menos importante de este ácido, así por

ejemplo: la lignina separada con ácido sulfúrico de 72% retiene un 0.045%. Koning no pudo obtener la lignina Willstatter libre de cloro ni después de un lavado prolongado. Hagglund encontró 1.63% de cloro en la lignina separada con ácido clorhídrico fumante durante 15 minutos mientras que Ungar encontró 2.5% después de 25 horas de acción. Waenting y Gierissh obtuvieron 1.95% de cloro.

El método del ácido clorhídrico fumante y el del ácido sulfúrico que acabamos de indicar dan resultados comparables, cuando se trata de maderas de coníferas, pero los resultados que se obtienen con el método del ácido sulfúrico son menos satisfactorios en las maderas duras, debido, a que el ácido sulfúrico disuelve parcialmente la lignina.

Schwalbe y Becker son también de opinión que la determinación de la lignina en fragmentos de cañamo por el método del ácido sulfúrico es bastante alta y que el contenido real de lignina en este material es sólo del 20% en lugar de 30%, que da este método. Por otra parte, cualquiera que sea el ácido que se emplee, se observan siempre considerables variaciones en la proporción de lignina contenida en el abeto de Noruega. Heuser y Skioldenbrand obtuvieron 33.12% de lignina en dos tratamientos con ácido clorhídrico de 42%; Hagglund 28% por un tratamiento durante 15 minutos con ácido clorhídrico al 43%; Schwalbe y Becker 28.29% con el método del ácido sulfúrico.

Se ha encontrado también en la pulpa Mitscherlich 4.8% de lignina por el método Becker pero si la solución se diluye y se somete a ebullición para eliminar los carbohidratos coloides, la cantidad de lignina que se encuentra es superior. Si por ejemplo, la solución se diluye hasta 10 veces su volumen y se hierve durante tres horas se obtiene un 6% de lignina. La lignina se disuelve tratándola repetidas veces con ácidos minerales.

La madera de pino da de 22 a 26% de lignina por el uso del ácido clorhídrico fumante. Un tratamiento alternado de esta lignina con ácido frío concentrado o diluido caliente hizo que la mitad de la lignina se disolviese. De acuerdo con Dore, para obtener lignina pura es necesario tratar previamente la madera con una mezcla alcohol-benzeno primero, con agua después y finalmente con una solución de hidróxido de sodio al 5% frío, con objeto de separar de la madera las sustancias solubles en estos disolventes pero este tratamiento preliminar modifica la proporción de lignina contenida en

la madera. Así por ejemplo, en la madera fresca de roble, por medio de este tratamiento la proporción de grupos metoxilo no sufre ninguna variación; pero en cambio los grupos acetilo se eliminan casi por completo.

La madera sometida a todo este tratamiento dá un 20.25% de linina determinada por el método de Krull, pero si el proceso se limita a tratarla únicamente con alcohol y benceno se obtiene de 22. a 25.53%, falta por demostrar que el hidróxido de sodio no disuelve parte de la lignina.

Madera de coníferas que ha sido tratada con alcohol y benceno, fue tratada sucesivamente con agua y solución caliente de sulfato de sodio al 2%. Después de trece tratamientos semejantes, la pérdida de peso fue 23.4%, de los que 5.2% fueron de lignina y 18.2% de hidratos de carbono. Según Von Euler, la extracción preliminar de la madera con alcohol separa algunos de sus constituyentes, de la lignina. Los resultados obtenidos por el método Becker deberían aumentarse en 2% para el grupo saponificado de acetilos, 3.53% para resinas solubles en alcohol, y disminuído 5% por el ácido sulfúrico que no se pudo quitar de la lignina por el lavado. De hecho, los errores anotados se compensan de tal manera que el contenido de lignina es aproximadamente correcto. El tratamiento de la madera con ácidos fuertes ocasiona pérdidas de metoxilo. Por ejemplo, en el abeto la proporción de lignina debería contener 17.8% de metoxilo, de acuerdo con el análisis de la madera.

Después de quince minutos de contacto con ácido clorhídrico de 43%, el contenido de metoxilo baja a 14.39%. Ungar encontró 15.2% de metoxilo después de estar la madera en contacto con ácido clorhídrico de 41% durante 25 horas.

La lignina contenida en varias maderas ha sido determinada por Koning y Becker por cuatro métodos:

- (1) Calentando con ácido clorhídrico al 1%.
- (2) Con ácido sulfúrico al 72%.
- (3) Con ácido clorhídrico fumante de peso específico 1.21 y
- (4) Por el método de Krull.

Los resultados para las coníferas en todos los métodos concuerdan bien, pero en las maderas duras se ven las mayores variaciones, aunque no en todas. El acuerdo es excelente en la madera del álamo, y para todos los demás excepto el fresno, los resultados son tan concordantes que no indican una superioridad del método del ácido clorhídrico sobre el del ácido sulfúrico.

Muchas de las maderas duras contienen en las células y vasos depósitos de sustancias relacionadas con los taninos. Son insolubles en el agua y en los solventes orgánicos, pero solubles en los álcalis. Aparentemente son más solubles en ácido sulfúrico que en clorhídrico concentrado. La opinión de que la diferencia de los resultados obtenidos con los dos ácidos sea debida a estos componentes, y que por esta razón, el método del ácido sulfúrico sea el más exacto de los dos, es infundada.

En condiciones ordinarias, todas las sustancias insolubles en los ácidos se estiman como lignina. Además de la extracción con la mezcla de alcohol-benzeno, hay necesidad de una purificación preliminar con un reactivo que no disuelva la lignina y en este caso el amoníaco diluido es muy propio para este objeto. El método del ácido sulfúrico se recomienda por su conveniencia y porque aún no se ha demostrado que sea menos exacto que cualquiera de los otros

MANIPULACION.—Dos gramos de madera en un crisol de alundum tarado se colocan en un Soxhlet y se tratan por una mezcla de alcohol-benzeno durante seis horas, después de esto se saca el contenido del crisol por succión, se lava con agua caliente y se seca en la estufa.

La madera se vacía cuidadosamente en una cápsula de 100 c. c. y se añaden 30 c. c., de ácido sulfúrico de 72%; se mezcla perfectamente con un agitador y se deja reposar en un desecador durante diez y ocho horas agitándolo frecuentemente.

Si ya no contiene celulosa se vacía en un matraz de 150 c. c., se diluye hasta completar 1.200 c. c., se cubre con un vidrio de reloj y se hierve suavemente por dos horas. El volumen se mantiene constante añadiendo ocasionalmente agua caliente. Déjese que el contenido se enfríe y se deposita sacando con sifón el líquido claro y filtrando la lignina. Lávese con agua fría o caliente, hasta que el filtrador se neutralice; séquese y pése. Vacíese una parte de la lignina a un crisol de platino tarado y por incineración determínese el % de ceniza y hágase la corrección.

Antes de efectuar todas estas operaciones debe verse si después de reposar las 18 horas con el ácido sulfúrico, la lignina se encuentra ya libre de celulosa.

Lo que puede hacerse por tres procedimientos:
 (1).—Por un análisis mediante la luz polarizada.

- (2).—Por una mancha que se produce con el reactivo ácido sulfúrico yodado
- (3).—Por un tratamiento con nuevo ácido por seis horas y probando el material neutralizado con la solución de Fehling; si no hubiere reducción, quiere decir que la remoción de los hidratos de carbono ha sido completa.

DETERMINACION DE PENTOSANOS.—Las únicas pentosanos que se han hallado en la madera son xilano y arabano. Su cuan- teo se basa en la formación de furfurool y la determinación cuantita- tiva de este compuesto. El resultado se calcula generalmente como pentosanos por las tablas de Krober, lo cual significa que se ha to- mado un valor medio para todos los pentosanos unidos.

La determinación se complica por la formación de una canti- dad de furfurool (menos del 1%) de las hexosas y la incertidumbre de que todo el residuo furfurool sea derivado de los pentosanos. El ácido glucurónico y la oxixelulosa dan también furfurool pero estas substancias no son claramente conocidas como existentes en la ma- dera.

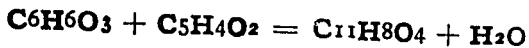
El procedimiento general consiste en destilar la materia prima con ácido clorhídrico al 12%, precipitando el furfurool con floroglu- cina. Al mismo tiempo se precipitan cantidades pequeñas de otras substancias. Fraps encontró que una solución clorhídrica de furfu- rol no mostraba prácticamente pérdida de fulfuror al redestilarse, mientras que los destilados de substancias vegetales, mostraban pérdidas aparentes hasta de 22.5%:

Destilado de serrín de roble dá una pérdida de 6.9%

Destilado de oxixelulosa (por el ácido crómico) dá . . . 13|8%

A las substancias perdidas se les llamó furfuroides. Las subs- tancias furfuroides se podrían destruir hirviendo 10 gramos de ma- teria prima con 1 litro de ácido sulfúrico al 1.25% durante 30 mi- nutos, procedimiento que, sin embargo, puede conducir a pérdidas de pentosanos. Como los hexosanos dan algo de oximetilfurfurool, la pérdida al redestilarse puede deberse en parte a la destrucción de este aldehído. En las condiciones en que usualmente se efectúa la destilación del furfurool no es de gran importancia la formación de oximetilfurool. El uso de floroglucina para determinar el furfurool fue sugerido por Counciler. El precipitado tiene composición varia- ble lo que se puede evitar probablemente operando en condiciones

apropiadas. La condensación de la floroglucina con el furfurol puro, en frío, se verifica como sigue:



Krober supuso que en esta reacción se eliminaban dos moléculas, de agua, pero Gooddin y Tollens hallaron que sólo se elimina una, cuando se opera a la temperatura ambiente, y tres si se opera a 80°, de modo que el precipitado tendría en este caso la siguiente composición: $\text{C}_{11}\text{H}_4\text{O}_2$.

Por esta razón se ha sugerido la idea de elevar la temperatura del destilado a 80 o 85°, enfriando y filtrando después en vez de dejarlo en reposo durante toda la noche. Operando así es claro que las tablas de Krober no deben ya utilizarse.

La destilación de pentosas con ácido clorhídrico al 12% como se hace de ordinario, dá solo un 75% del rendimiento teórico de furfurol, pero esta determinación puede hacerse casi cuantitativamente haciendo pasar una corriente de vapor de agua a través de la substancia que se está destilando. Para poder usar las tablas de Krober, es necesario destilar por el método standard antes indicado, pues de otro modo el contenido de pentosanos sería demasiado alto.

DETERMINACION DE OXICELULOSA.—Un gramo de la muestra secada al aire se pone en suspensión en 50 c. c. de agua destilada y se titula con solución de hidróxido de sodio 0.01N usando como indicador la fenolftaleína a la temperatura de 80°. La neutralización completa de los ácidos, difícilmente solubles requiere varias horas.

En el caso de oxixelulosa preparada con polvo de blanquer Cl Ca OCl , la acidez es ligera, toda vez que los ácidos se encuentran presentes en forma de sus sales de calcio. Se necesita quemar parte de la muestra y agregar la alcalinidad de la ceniza a la cantidad encontrada en la titulación. Si las muestras requieren más de 10 c. c., de álcali para neutralizar su solución es que contienen oxixelulosa.

Debe tenerse gran cuidado con la oxixelulosa preparada con agentes oxidantes ácidos, para eliminar éstos completamente.

La celulosa coloidal preparada con ácido nítrico se obtiene libre de este ácido, sólo después de prolongada diálisis.

Según Becker, cuando la celulosa se agita con una solución de

hidróxido de bario, por varias horas y se lava perfectamente queda en la celulosa un compuesto de bario y oxixelulosa. El bario se elimina lavando con ácido clorhídrico diluido y se determina en el filtrado en forma de sulfato de bario. La cantidad de bario que retenga indica la cantidad de oxixelulosa:

	% de bario
Oxixelulosa obtenida por el CL Ca OC	2.18%
Oxixelulosa obtenida por $KMnO_4$	1.46%
Oxixelulosa obtenida por H_2O_2	0.34%
Hidrocélulosa (Girard)	0.10%
Algodón	0.02%

El color rosa que se produce cuando la oxixelulosa se agita con una solución de cloruro de sodio que contenga anaranjado de metilo es una buena prueba cualitativa; pero no se conoce ningún método para una determinación cuantitativa de la oxixelulosa, puesto que ésta no es una substancia definida. Sin embargo, el método de Lenze es una buena tentativa en ese sentido.

La pulpa se trata tres veces con hidróxido de sodio al 17%, se neutraliza el filtrado con ácido nítrico y se añade más ácido nítrico de 20% hasta tener una solución del 5%. Se calienta durante tres horas en baño de María, se recoge el precipitado, se lava, se seca y se pesa. Este método se funda en la suposición de que todas las hemicelulosas se hacen solubles por tratamiento con el ácido y que la parte insoluble es oxixelulosa.

PREPARACION DE CELULOSA STANDARD.—El Departamento de Química de la Celulosa, dependiente de la Sociedad Americana de Química, recomienda que se hierva el algodón en una solución de resinato de sodio y después se le blanquee. Corey y Gray, sugieren ciertas modificaciones convenientes, entre las que se encuentran la supresión del blanqueo.

La figura (12) representa el aparato que se necesita y consta de una canastilla de níquel, (red de 24 mallas) de 6.5 pulg. de alto por 5 pulgadas de ancho y suspendida de una cadena de níquel unida a un mecanismo especial para imprimirle un movimiento vertical de arriba a abajo y obtener así la circulación del álcali a través del algodón,

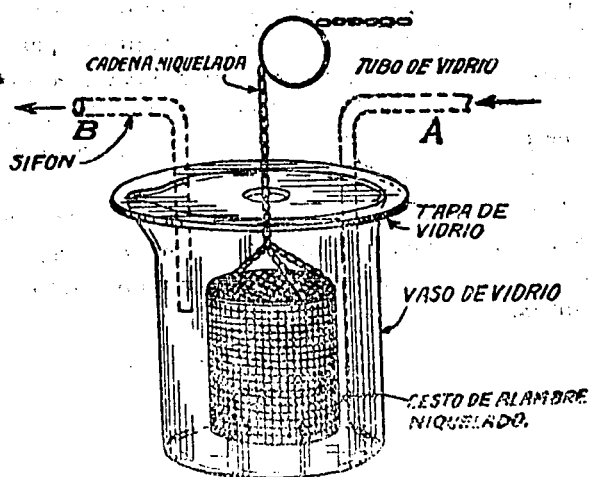


Fig. 12.

Aparatos para preparar la celulosa Standard.

MANIPULACION.—Quítense con la mano todas las impurezas visibles a 75 gr. de algodón crudo. Trátese con el aparato Soxhlet por seis horas con alcohol de 95%. Continúese la extracción durante 6 horas más con éter; colóquese el algodón en la canastilla de níquel, añadiendo 3000 c. c., de solución de hidróxido de sodio al 1%, hervida previamente para expulsar el aire. Hiérvase diez horas, durante las cuales se agregan 10 litros más de solución de hidróxido de sodio al 1%. Esto se hace en un matraz que contiene la solución a la temperatura de ebullición y a un nivel que permita pasar el líquido mediante un sifón a la canastilla que contiene el algodón.

La solución nueva se hace llegar hasta el fondo por el tubo 'A', mientras que la solución ya usada, al llegar a cierto nivel, pasa a otro recipiente por medio de un sifón "B", de este modo se logra que los productos extraídos por la solución sean removidos continuamente. Se regula la entrada del líquido, de modo que la velocidad de la corriente sea la necesaria para que toda la solución pase en 10 horas. Cuando la solución en el frasco casi se termine, se añade una poca de agua previamente hervida; repítase esta operación varias veces; llénesse después el frasco con agua hervida y lá-

vese el algodón, añadiendo agua continuamente de este modo hasta que esté perfectamente lavado. Así, durante el período de tratamiento y lavado, la celulosa no se halla expuesta al aire. Exprímase luego la celulosa y vaciése del recipiente. Pásesele a un embudo Buchner y lávesele con tres cambios de agua destilada usando succión. Inmérjase el algodón en una solución de ácido nítrico al 1% durante dos horas y luego lávesele con cuatro cambios de agua destilada poniéndolo, finalmente a secar al aire.

La celulosa standard deberá contener 99.8% de celulosa d y 0.05% de cenizas.

vese el algodón, añadiendo agua continuamente de este modo hasta que esté perfectamente lavado. Así, durante el período de tratamiento y lavado, la celulosa no se halla expuesta al aire. Exprímase luego la celulosa y vaciése del recipiente. Pásesele a un embudo Buchner y lávesele con tres cambios de agua destilada usando succión. Inmérjase el algodón en una solución de ácido nítrico al 1% durante dos horas y luego lávesele con cuatro cambios de agua destilada poniéndolo, finalmente a secar al aire.

La celulosa standard deberá contener 99.8% de celulosa d y 0.05% de cenizas.

V.

CLASIFICACION INDUSTRIAL DE LAS MADERAS

..

GENERALIDADES.

Después de haber indicado la constitución y las propiedades físicas y químicas de la madera vamos a dar una idea rápida de las consecuencias que de todo ello deduce la industria química.

La industria química extrae diversos productos de la madera por dos métodos distintos:

I.—Por extracción selectiva, que aísla uno de los constituyentes o un grupo de ellos, sin cambiar la naturaleza de la organización celular.

II.—Por extracción destructiva, que permite obtener productos nuevos de la madera por transformación completa de sus constituyentes destruyendo los tejidos.

EXTRACCION SELECTIVA

La industria utiliza para esta operación dos medios muy diferentes:

a).—La extracción por disolvente o reactivo y

b).—la extracción por arrastre.

a).—Extracción por disolución o por reacción. Este método de extracción consiste en dejar insoluble la materia deseada y disolver todos los otros constituyentes sea al contrario, en disolver los constituyentes deseados sin tocar los otros. Al primer caso pertenece el empleo muy importante de la madera para la fabricación de la celulosa (pasta química de papel).

Por un disolvente conveniente, la sosa por ejemplo, se disuelven todos los constituyentes de la madera menos la celulosa y es ésta la que habiendo guardado la forma celular fibrosa, constituye la pasta química de madera. Podemos comprender que todas las maderas podrán en principio, servir para hacer esta pasta química, pero en la práctica se elegirán las maderas ricas en celulosa, es decir, las maderas más tiernas y más blancas.

Al segundo caso pertenecen procedimientos de extracción extremadamente variables presentando a veces una grande importancia industrial, por ejemplo: la extracción del azúcar de la caña de azúcar y remolacha; extracción de los taninos del castaño etc., extracción de las resinas de las maderas muertas, por medio de un disolvente orgánico etc.

b).—Extracción por arrastre.—Este método se utiliza para ex-

traer las esencias contenidas en la madera y consiste, en general, en arrastrar por medio de una corriente de vapor de agua, sobrecalentado o no, los vapores de estas esencias. Es este el método que se emplea muy a menudo en perfumería para extraer las esencias odorantes; es el utilizado en la extracción del alcanfor, de la madera del alcanforero, y para extraer las esencias de las maderas muertas de las coníferas: esencia de trementina etc.

Estos métodos de extracción selectiva podrán ventajosamente en ciertos casos, suceder o preceder a la extracción destructiva.

Citemos por ejemplo los casos siguientes:

1o.—La fabricación de la pasta de madera resinosa podrá ser precedida.

a).—de la extracción de la esencia por el vapor de agua.

b).—de la extracción de resina por un disolvente orgánico.

Estas operaciones podrán igualmente preceder a la destilación de esta madera.

2o.—La madera agotada que proviene de la preparación de los extractos tanantes podrá utilizarse en la destilación destructiva o en la fabricación de la pasta de papel.

EXTRACCION DESTRUCTIVA

El procedimiento destructivo de extracción más generalmente empleado es la destilación de la madera que deja un residuo de carbón y dá además gases, alquitranes y jugos piroleñosos.)

La destrucción de la madera y de su transformación en productos industriales puede hacerse por procedimientos distintos al de la destilación, por ejemplo, la fabricación del ácido oxálico bajo la acción de los álcalis o la fabricación de glucosa por la acción hidrolizante de los ácidos.

Estudiaremos especialmente en lo que sigue la destilación de la madera y algunas operaciones extractivas conexas desarrollando después el tratamiento de los principales productos obtenidos en esta operación.

Todas las maderas cualquiera que sea su clase pueden ser empleadas en la destilación destructiva; sin embargo, según el rendimiento y los productos que se desee obtener se dará la preferencia a una o a otra variedad.

A este efecto las maderas pueden clasificarse del modo siguiente:

Muy duras	roble.
Duras	arce.
Semiduras	endino.
Poco duras	nogal.
Suaves	pino.

Las experiencias de Senft sobre la destilación seca de las diversas clases de madera constan en la tabla siguiente:

Clasificación.	Carbón %	Gases %	Alquitrán %	Piroleñoso %	
				Peso total.	ácido acético puro
Maderas duras	25.37	22.23	4.75	47.65	6.43
“ semiduras	34.68	17.67	3.70	44.45	4.08
“ suaves.	31.56	17.91	6.39	44.14	5.77
“ semisuaves	26.69	21.66	5.85	45.80	5.22
“ muy suaves	25.47	27.09	6.19	40.54	5.10
“ resinosas	26.74	21.65	9.30	43.31	2.69

En la tabla anterior, se han agrupado por un lado las maderas que provienen de árboles de hojas anchas y por otro las que provienen de árboles resinosos.

Se ve en efecto, que desde el punto de vista de la destilación estos dos grupos se comportan de modo muy diferente. En las maderas que provienen de árboles de hojas anchas, no se observan diferencias esenciales en la producción de ácido acético entre las maderas duras y las maderas suaves; estas diversas maderas dan en globo los mismos resultados. Sea:

Carbón	25 a 30%
Gases	18 a 25%
Alquitrán	4 a 6%
Acido Acético	5 a 6%

Las maderas resinosas dan aproximadamente la misma proporción de carbón y de gases pero la proporción de alquitrán es considerablemente más elevada, mientras que la proporción de ácido acético y de metileno es al contrario mucho más débil que en las maderas de hojas anchas

El alquitrán de las maderas resinosas es además de color mucho más claro que el de las maderas de hojas anchas.

Las maderas resinosas serán destiladas para obtener un alquitrán abundante y claro pero no darán más que cantidades pequeñas de ácido acético. Las maderas duras de hoja anchas serán destiladas para obtener un rendimiento mayor en metileno y ácido acético.

La razón de la superioridad de la calidad del alquitrán de las coníferas se halla en la presencia de resina en la madera.

El abatimiento del rendimiento en metileno está ligado a la débil proporción de lignina en la madera y a la cualidad particular de la celulosa como ya hemos visto.

LA DESTILACION SECA DE LA MADERA

LA DESTILACION SECA DE LA MADERA,

Si se calienta muy lentamente la madera en una retorta, el agua contenida en ella comienza a desprenderse y puede condensarse. Después, al elevarse la temperatura, la madera comienza a destruirse, hay entonces desprendimiento de gases y aparecen en el agua condensada substancias ácidas y alquitranes que la coloran.

A medida que la temperatura se eleva la producción de gases y de alquitranes aumenta; el líquido condensado se separa entonces en dos capas; una capa inferior viscosa de alquitrán, de un color negro intenso y una capa superior acuosa rica en ácido acético, y en metileno y de color obscuro debido a los alquitranes disueltos por el ácido acético y el metileno.

Desde el punto de vista térmico se pueden distinguir tres períodos en la destilación:

La primera fase hasta 170° es casi únicamente una fase de deshidratación.

La segunda fase de 170° a 270° provoca la destrucción de la madera con un fuerte desprendimiento de gases CO_2 , CO y vapor de agua.

Mas allá de 170° comienza una fase exotérmica durante la cual el desprendimiento de calor producido por la descomposición de la madera basta para elevar la temperatura. Durante esta fase, la proporción de H y CH_4 en el gas aumenta fuertemente así como la proporción de alquitranes destilados.

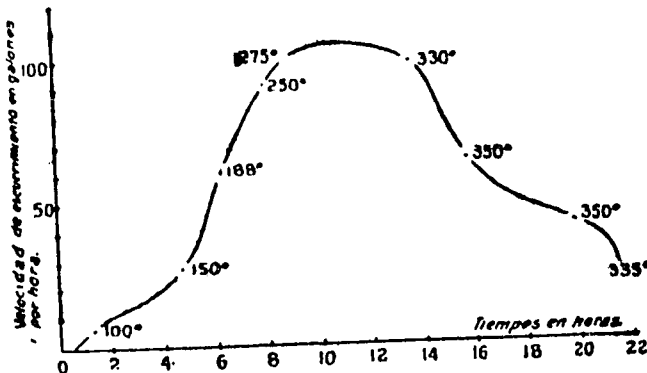


fig. (13)

La figura (13) indica la velocidad de destilación de los productos líquidos a las diversas temperaturas durante la destilación.

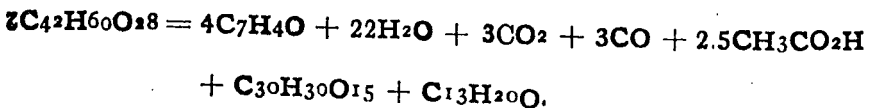
El carbón obtenido no es nunca carbono puro pero tiende a serlo tanto más cuanto más alta es la temperatura de la destilación. En la práctica, el carbón obtenido abajo de 260° es de muy mala calidad, todavía rico en materias volátiles las que desprende después, durante su combustión; se les llama tizones.

Los carbones obtenidos entre 260° y 330° son parduzcos de ruptura opaca no comerciables. El comercio exige un carbón negro, ligero y de ruptura brillante; y por lo que acabamos de decir vemos que éste se obtiene a temperaturas superiores a 350°, en la práctica hacia los 400°. Contendrá entonces cuando menos un 80% de carbono.

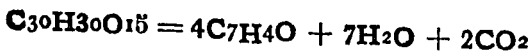
INFLUENCIA DE LA PRESION Y DE LA VELOCIDAD DE DESTILACION.—La velocidad de la destilación tiene una grande influencia sobre la naturaleza y el rendimiento de los productos obtenidos. Los productos formados son en efecto parcialmente destructibles a la temperatura de su formación, y esta destrucción es tanto más importante cuanto mayor es la temperatura y más lenta la destilación.

Para obtener la máxima cantidad de alquitranes primarios sería necesario operar en el vacío más alto posible, y con pequeñas cantidades de madera con objeto de reducir el tiempo total de la destilación.

Según Ullmann, la destilación a 400° de la madera de álamo en un vacío casi absoluto puede cuantitativamente, representarse por la siguiente reacción:

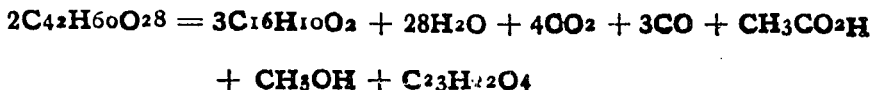


A la presión ordinaria y por destilación muy lenta efectuada en 14 días, el alquitrán se encuentra sensiblemente destruido según la ecuación:



La proporción de alquitrán se encuentra pues, en estas condiciones, muy reducidas en tanto que la proporción de ácido acético y metileno varía poco; el ácido fórmico desaparece.

En destilaciones menos lentas, se encuentran a 400°, resultados intermediarios y próximos a los indicados en la siguiente reacción:



Si en vez de operar sobre débiles cantidades, se opera, como en la industria, sobre grandes cantidades, la duración de la destilación aumenta así como los sobre calentamientos en algunas regiones de la materia que se somete a la destilación. Resulta de esto que la cantidad de alquitrán que se encuentra es muy inferior a la indicada anteriormente y tanto más reducida mientras mayor es la carga de una operación.

INFLUENCIA DE LAS DIMENSIONES DEL APARATO.—

La influencia de la velocidad de la destilación sobre la calidad y el rendimiento de los productos obtenidos, se atribuye como lo hemos dicho a la pirogenación de los productos destilados en contacto con las partes sobrecalentadas del aparato. Desde este punto de vista las dimensiones de los aparatos y las de los trozos de madera que se someten a la destilación, tienen también una influencia considerable sobre el valor del rendimiento. Si la destilación se hace en retortas metálicas, amplias y calentadas por el exterior se concibe que a consecuencia de la mala conductibilidad de la madera y de la volatilización del agua que contiene, la madera que se encuentra en el centro de la retorta puede todavía estar en el período de la desecación y por consiguiente a una temperatura poco superior a 100° mientras que las paredes de la retorta se encuentran ya a 350° o 400°.

Este defecto será tanto más sensible y la destilación deberá hacerse tanto más lentamente cuanto más grande sea el diámetro de la retorta. Sería necesario entonces prolongar suficientemente el calentamiento a una temperatura superior a la de la destilación para que esta temperatura tenga tiempo de repartirse uniformemente hasta el centro y allí provocar la destilación regular de la made-

ra; sin esta precaución, el material bien carbonizado en el exterior todavía presentaría tizones en el centro.

En el mismo orden de ideas, las dimensiones de los pedazos de madera sometidos a la destilación ejercen grande influencia; un tronco grueso se carbonizará mucho más lentamente en el centro que en la periferia: el agua contenida en el corazón se desprenderá muy lentamente y el calentamiento se hallará por este hecho notablemente retardado.

INLUECIA DE EL ESTADO DE MADERA.—Por último, el estado de la madera influye también grandemente sobre los resultados de su destilación. La madera muy fresca, rica todavía en agua, dará grandes cantidades de este líquido que diluirá los jugos piroleñosos y retardando el calentamiento de las partes profundas de la madera, facilitará los sobre calentamientos disminuyendo el valor del rendimiento.

ACCION CATALITICA DE CIERTOS PRODUCTOS QUIMICOS SOBRE LA DESTILACION DE LA MADERA.—El efecto de la adición de diversos catalizadores, a la madera, antes de su destilación, ha atraído vivamente la atención de varios investigadores.

Pointet destila la madera después de una adición previa de ácido sulfúrico y obtiene así un peroleñoso rico en ácido acético y excento de alquitranes.

Hawley, al contrario, trata la madera por productos básicos: CaO , CaCO_3 , NaOH , NaCO_3 , MgO , Fe_2O_3 , etc. El mejor de estos catalizadores es el carbonato de sodio: con 05% para el encino, el rendimiento en alcohol aumenta en un 120% siendo normal el rendimiento en ácido acético.

ESTUDIO TERMICO DE LA CARBONIZACION.—Hemos dicho que hacia los 300° el fenómeno de la descomposición de la madera llega a ser exotérmico. Este fenómeno es muy sensible en los hornos de gran capacidad. En estos hornos, cuando se conduce lentamente la destilación con el fin de lograr una temperatura uniforme, se nota que el desprendimiento gaseoso se acelera fuertemente cuando la temperatura llega a los 270° aproximadamente. Se puede apagar entonces completamente el fuego del exterior; y a pesar de esto se ve que la temperatura sigue aumentando: la cocción se termina por sí misma.

A esta fase exotérmica corresponde una diferencia en la composición de los gases. He aquí según Ullmann la composición de

los gases desprendidos durante la fase exotérmica, y antes y después de ella.

por ciento	Antes y después	Durante la frase exotérmica
CO ₂	19	51.0
CO	6	29.2
N + CH ₄	75	19.8

A esta descomposición exotérmica corresponde sobre todo un desprendimiento de CO₂.

LOS PRODUCTOS DE LA DESTILACION DE LA MADERA

... Hemos indicado ya que la destilación de la madera dá cuatro productos inmediatamente separables.

1o.—Carbón de madera.

2o.—Alquitrán de madera.

3o.—Una solución acuosa que contiene sobre todo ácido acético y metileno, llamado jugo piroleñoso.

4o.—Gas de madera.

Indicaremos en lo que sigue algunos datos complementarios sobre la naturaleza de estos productos.

GAS DE MADERA

El gas de madera varía poco de composición; la composición media es la siguiente:

	Por %
CO ₂	58
CO ..	34
Metano.....	4
Hidrógeno.....	3
Etileno.....	0.4
N	trazas

En los aparatos modernos estos gases se recogen y su combustión proporciona una parte del calor necesario en la misma destilación.

ALQUITRAN DE MADERA

Los alquitranes provienen:

- 1o.—de los hidratos de carbono: celulosa, almidón y azúcares.
- 2o.—De la lignina.
- 3o.—de las resinas.

Estos tres alquitranes de orígenes diferentes tienen propiedades netamente distintas y la predominancia de uno o de otro de estos alquitranes cambia la calidad del producto.

El alquitrán de celulosa contiene, según Ermann y Schaffer, los productos siguientes:

Aldehído fórmico

Furfurol.

Oximetilfurfurol.

valerolactona.

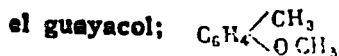
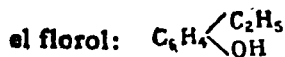
Maltol.

y solamente huellas de fenol, pero nada de cresol.

Estos alquitranes son pues de carácter alifático como los mismos hidratos de carbono.

Los alquitranes de lignina están, por el contrario, sobre todo constituidos de derivados aromáticos. Estos derivados son, en particular, cresoles (meta para; pero no orto) y sus homólogos etil y propilcresoles; en suma combinaciones aromáticas como la lignina misma según lo hemos dicho.

Se encuentra también en estos alquitranes:

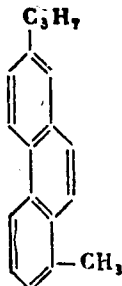


y también derivados del ácido pirogálico, por ejemplo el éter dimetilico del ácido pirogálico

Las resinas por destilación dan aceites de resina que vienen, en el caso de las maderas resinosas, a incrementar la proporción de alquitrán y a darle un color claro.

Estos aceites de resina están sobre todo constituidos por car-

buros y particularmente por los diversos derivados hidrogenados del reteno:



JUGO PIROLEÑOSO

En el jugo piroleñoso, llamado también vinagre bruto de madera, se encuentran tres productos principales disueltos en el agua condensada, estos componentes son:

Acido acético	5 a 10%
alcohol metílico	1.5 „ 3%
Acetona	0.1 „ 0.2%

El ácido acético proviene a la vez de la celulosa y de la lignina; el alcohol metílico proviene casi exclusivamente de la lignina y en cuanto a la acetona, proviene casi completamente de la pirogenación del ácido acético, porque la destilación de la madera en el vacío no dá trazas de acetona. Además de estos productos, los jugos piroleñosos contienen una proporción bastante fuerte (de 6 a 10%) de alquitranes disueltos por estos productos o por el agua.

Por último al lado de estos constituyentes principales, hay una gran cantidad de productos secundarios, entre los cuales citaremos

—Acidos grasos: acido fórmico, propiónico, butírico etc.

2o.—Alcoholes: alcohol alílico;

3o.—Aldehidos: etílico, furfurool.

4o.—Quetonas: metil-etil-quetona.

5o.—Esteres: acetato de metilo.

6o.—Aminas y amoniaco.

CARBON

Hemos visto que se obtiene del 30 al 35% de carbón de madera hacia los 350° y que el rendimiento y la composición de este carbón varían mucho con la temperatura de la destilación. Si ésta se efectúa a temperatura bastante elevada, 500° por ejemplo, se obtiene un carbón cuya composición puede representarse aproximadamente como sigue:

C	89.7%
H	2.8%
O	7.5%

DENSIDAD DE LOS CARBONES.—La densidad del carbón es, en general, más grande cuando se le obtiene de maderas duras y pesadas que cuando se les obtiene de maderas suaves y ligeras.

Para una misma madera la densidad serán tanto más elevada cuanto mayor sea la temperatura de destilación.

Industrialmente los carbones de maderas duras, más densos y menos fáciles de encender se designan con el nombre de carbones fuertes. mientras que los de maderas suaves, se llaman carbones suaves.

En cuanto al peso específico absoluto del polvo de carbón varía mucho menos y está comprendido entre 1.45 y 1.50.

PODER CALORIFICO.—El poder calorífico absoluto del carbón obtenido a 500° con el 6 o 7% de humedad es de 7,000 Cal., es decir, muy próximo al de hulla (7 a 8,000 Cal.), muy superior al de la madera (3 a 4,000 Cal.) al del lignito (4 a 6,000 Cal.); de la turba (3 a 5,000 Cal.); pero muy inferior al de los petróleos (11,000 Cal.)

PODER ABSORBENTE: el carbón abandonado al aire absorbe el vapor de agua en cantidad tanto más fuerte cuanto menos elevada ha sido su temperatura de formación como lo muestran las cifras del cuadro siguiente:

Temperatura de carbonización.	Vapor de agua absorbible %.
150	21
250	7
350	6
450	4
.....	1500
	2

Además del vapor de agua pueden ser absorbidos por el carbón otros gases y se conoce la experiencia clásica que consiste en introducir un pedazo de carbón de madera en una probeta llena de amoníaco sobre la cuba de mercurio. El amoníaco es rápidamente absorbido y el mercurio llena la probeta.

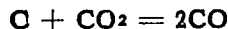
La capacidad de absorción aumenta considerablemente cuando se baja la temperatura y en el aire líquido la absorción del hidrógeno es tan fuerte que de este modo se han logrado obtener vacíos casi absolutos.

Esta propiedad absorbente se utiliza mucho en la industria en la filtración de aguas corrompidas, en el saneamiento y en la desinfección.

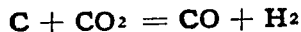
ACCION DEL OXIGENO.—En frío la absorción del oxígeno por el carbón es muy débil; pero a 100° la absorción es mucho más fuerte aunque lenta. Una parte de este oxígeno pasa al estado de CO₂ pero la mayor parte se fija en el carbón.

El carbón se comporta pues aquí como un compuesto no saturado que fija el oxígeno dando intermediariamente un peróxido susceptible de producir la oxidación de los cuerpos en presencia. El carbón de madera podrá, en consecuencia obrar como catalizador de la oxidación: se conoce en efecto desde hace mucho tiempo que el aguardiente, por filtración sobre carbón, se carga de aldehído.

ACCION SOBRE EL CO₂ Y SOBRE EL H₂O: Se sabe que el carbón calentado al rojo es atacado por el gas carbónico para dar CO de acuerdo con la siguiente ecuación:



y por otra parte por el vapor de agua para dar óxido de carbono e hidrógeno según la reacción:



Se conoce la importancia de estas reacciones sobre las cuales están basadas las preparaciones del gas pobre y la del gas de agua.

Estas reacciones son mucho más fáciles con el carbón de madera que con el coque y esto se debe al estado poroso y a la gran superficie ofrecida por el carbón de madera.

PRINCIPIO DEL TRATAMIENTO DE LOS PRODUCTOS DE LA DESTILACION.—Entre los productos obtenidos de la destilación de la madera, solo el carbón puede venderse tal como se ob-

tiene después de retirar el polvo que no es comerciable más que comprimiéndolo para formar tabiques. Todos los demás productos, exigen un tratamiento previo que vamos a señalar en seguida.

ALQUITRAN.—El alquitrán y el jugo piroleñoso mezclados en los productos de condensación, deberán separarse por una decantación cuidadosa y delicada. El alquitrán contendrá todavía por una parte, un gran proporción de jugo piroleñoso disuelto y por otra, una cantidad más o menos importante de aceite ligero de alquitrán.

Un arrastre, por medio del vapor de agua, separará estos productos que entonces se llaman alquitrán seco y en estas condiciones el producto puede ya entregarse al comercio.

El aceite de alquitrán separado por arrastre de vapor de agua, tiene usos que después detallaremos.

ACETATO DE CALCIO Y METILENO.—El jugo piroleñoso deberá sujetarse previamente a un tratamiento adecuado para poder retirar de él los productos vendibles. Estos son:

1o.—El pirolignito de cal mezclada con sales de calcio de los ácidos grasos contenidos en el jugo piroleñoso. Esta mezcla es particularmente rica en acetato de calcio.

2o.—El metileno o espíritu de madera, que es, como lo hemos indicado ya, una mezcla de alcohol metílico, de acetona y de otros productos volátiles en menos cantidad.

Por último, se deberá extraer igualmente del jugo los alquitranes que se reúnen a los alquitránes de decantación, o bien se tratarán aparte.

El principio de la separación de estos diversos productos es el siguiente:

El jugo piroleñoso bruto se destila en un aparato llamado "aparato de tres calderas" y los vapores se recojen en agua de cal hirviendo. Esta agua de cal retiene los ácidos que se fijan sobre la cal para dar pirolignito de cal, mientras que el alcohol metílico y la acetona, vaporizados a la temperatura de la solución, se desprenden y se condensan en un serpentín que se halla después del saturador. Se obtiene así una solución diluida de estos productos llamados "flemas metílicas"

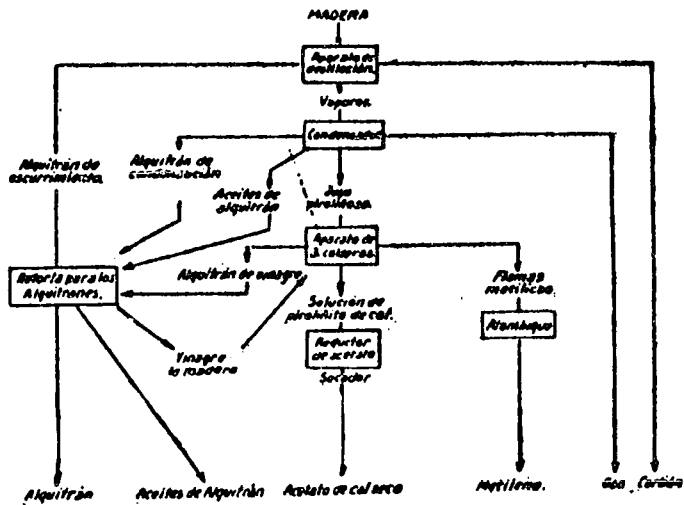
La solución de pirolignito de cal así obtenida se evapora después con el objeto de reparar el pirolignito de calcio o acetato de calcio bruto, seco y directamente vendible.



La solución diluida de alcohol metílico y de acetona que constituye la flema metilica, obtenida a la salida del serpentín, se destila en un alambique de columna que separa del agua el metileno ya vendible.

Tal es a grandes rasgos el principio de la destilación de la madera y de los tratamientos a los cuales se someten los productos brutos de esta destilación para obtener los productos comerciables.

Estos resultados pueden resumirse en el esquema siguiente:



VII

ESTUDIO ESPECIAL DE LA CASCARA DEL COCO:

- a).—PALMERAS. Variedades que se producen con más abundancia en México
EL COCOTERO. Su clasificación botánica.
EL COCO. LA CASCARA DEL COCO.
- b).—ESTRUCTURA ANATOMICA.
- c).—PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS.

PALMERAS

Son árboles de aspecto elegante, con tallo simple y cilíndrico llamado estipe, coronado por un haz de grandes hojas pecioladas persistentes, digitadas, penadas o descompuestas en un número más o menos considerable de folíolos de formas variadas. Tienen flores hermafroditas o unisexuales, dióicas o polígamas, dispuestas en estrobilos o reunidas en un vasto cono que antes de abrirse está encerrado en una espata coriácea. Perianto doble de seis piezas: seis, o raras veces tres estambres gineceo con uno o tres, carpelos, libres o soldados, cada uno formando un lóculo uniovulado. El fruto es seco o carnoso drupáceo, con carne pulposa o fibrosa; grano con un albúmen sólido o en parte líquido, continuo o ruminado, con embrión excéntrico. Son propias de la zona tórrida y de las regiones más calientes de las zonas templadas.

De la estructura de su tallo y de sus hojas, se deduce que son plantas eminentemente fibrosas y que producen fibras gruesas, resistente, útil para hilados. Además, las grandes espatas que acompañan a las inflorescencias se encuentran cubiertas de pelo muy abundante al que pudieran dárse varios usos.

Son plantas esencialmente industriales y el tronco se emplea en algunos campos para la construcción de habitaciones rústicas. Algunas palmeras producen fécula como el sagú verdadero y el arrow-root. Sus hojas producen fibras resistentes y algunas veces bastante finas para hacer tejidos; divididas en tiras pequeñas sirven para hacer sombreros y esteras. Los frutos de algunas especies son comestibles y tienen un gran porcentaje de grasa, como los cocos y la especie mexicana, el coquito de aceite.

Las palmas son plantas monocitiledóneas, generalmente monóicas. Comprenden más de mil especies que se procrían en los trópicos: hay unas variedades enanas que crecen en la región templada.

Los frutos crecen en racimos sobre un vástago, varían desde el tamaño de una nuez hasta el de la cabeza de un hombre. Están cubiertos de un pericarpio: en el coyol, es una cáscara delgada; en el coco es una masa áspera y fibrosa, y en otras especies es una pulpa carnosa productora de aceite como en la "*Elaeis Guinensis*" o alimenticia, en el dátil. Dentro del pericarpio del coco está la verdadera nuez con su semilla o cáscara, dentro de la cual, se encuentra una pulpa blanca productora de aceite, y un líquido llamado

"agua de coco". Del tallo se extrae un líquido que al ser fermentado produce una bebida alcohólica.

Las variedades que se producen con más frecuencia en México, son:

Palmas del Sagú: que crecen abundantemente en las costas de Veracruz, Tabasco, Campeche, Quintana Roo, Chiapas y Salina Cruz.

Palmas del Coyol que abundan en Colima y Chiapas.

Palma del Dátil, que se cultiva en Baja California y costa del Pacífico.

Palma del Coquito de aceite, variedad mexicana que ocupa un lugar muy distinguido entre las palmeras, por los ricos productos que de ella se obtiene. Se produce principalmente en Tabasco, Guerrero y Michoacán y debe su nombre a las riquezas en grasa de su nuez o coquito de aceite.

Palma del Cocotero: es la variedad más importante de las que crecen en México y la única que estudiaré en detalle por ser su fruto el que más consume nuestra industria de los aceites y del que quedan grandes cantidades de "cáscara" a la que hasta ahora no se han dado sino limitados y rudimentarios usos.

EL COCOTERO

Se considera el cocotero comprendido en la gran división de las plantas moccotiledóneas y entre éstas pertenece a la familia de las palmeras, reconociéndose su especie con el nombre de **Cocos nucifera** de Linneo. La especie comprende algunas variedades como son las llamadas **cayumanus**, **limbaón**, **dahilí**, **macapunó** y otras. El **limbaón** produce un fruto encarnado en su parte de inserción. El **dahilí**, es árbol bastante pequeño y su fruto apenas alcanza a la mitad del tamaño del coco ordinario. El **macapunó** produce un fruto cuya almendra ocupa casi toda la cavidad de la semilla y contiene por consiguiente muy poca agua.

El cocotero, es árbol natural de las regiones tropicales, en algunas de las cuales forma bosque y es objeto de un cultivo que constituye la base más importante de la riqueza de dichas regiones.

La patria de esta planta, ha sido grandemente discutida, pues

mientras unos naturalistas le asignan un origen Asiático, otros la consideran Americana y aún de origen Africano; por la circunstancia de que en todos estos lugares se ha encontrado formando bosques frondosos.

La gran resistencia que presenta la envoltura fibrosa de la nuez del coco, ha permitido su dispersión de una manera natural aún a grandes distancias, sin que sufra en lo más mínimo el germen del fruto. A esto se debe quizá que el cocotero se encuentre reproducido en regiones tropicales tan diversas con todas las apariencias de una planta indígena.

La opinión del origen Americano se funda en que los navegantes Danpier y Vancouver a principios del siglo XVII encontraron bosques de cocoteros en muchas islas desiertas de las cercanías del Panamá.

Oviedo y el padre Hernández en 1526 aseguran que poco después de la conquista de México encontraron cocoteros en abundancia en la costa Occidental con todas las apariencias de una planta silvestre a la que los mexicanos llamaban Coyolli.

En corroboración de esta opinión está la circunstancia de que las otras once especies del género coco son originales de América.

Sin embargo otros autores opinan que la introducción de esta planta a las Antillas y parte oriental de América, data apenas de su descubrimiento.

Los que opinan que el cocotero es de origen Asiático se fundan en la circunstancia de que su presencia en esa región es de más de 3 o 4 mil años, según se comprueba con manuscritos, Sanscritos, Indios y Malayos.

En América nada de esto puede comprobarse.

Los usos y nombres que tiene el cocotero en Asia y Oceanía son muy variados; en cambio en América apenas en esa época se sabía aprovechar la almendra, siendo sus nombres de origen europeo.

Todos estos argumentos contradictorios hacen inclinar la opinión de que la patria del cocotero es las Islas de la Oceanía y que de allí se ha propagado para América, probablemente por las corrientes marinas.

El coco nucifera o cocotero común, es uno de los más bellos y corpulentos árboles del reino vegetal; y este gigante se distingue principalmente por la elegancia de su follaje. El tronco es sencillo, recto, cilíndrico sin ramificaciones, esbelto y llega a tener 20, 30,

50 y aún más centímetros de diámetro y una altura de 20 a 30 metros. Las hojas, son de un verde obscuro y están reunidas en el vértice del tronco en número de 15 a 20 formando un airoso penacho; la longitud de dichas hojas, varía de tres a cinco metros y su centro está ocupado por un cono agudo, que es la yema o parte terminal del tallo y está constituido por hojas, en vía de desarrollo. Las raíces del cocotero, son fibrosas, delgadas, leñosas y rojizas y se extienden horizontalmente hasta 10 y 15 metros del tronco, pudriéndose fácilmente en los terrenos pantanosos y en los lugares húmedos.

EL COCO

El cocotero lleva en el mismo pie y en la forma conocida con el nombre de espádices, flores masculinas y femeninas, siendo las primeras amarillentas y las segundas verdosas. El espádice de las palmeras es ramoso y vulgarmente se le llama *régimen*, palabra que se aplica a las grandes inflorescencias de otras plantas monocotiledóneas. Los espádices, se presentan en diferentes grados de desarrollo y como hemos dicho, cada uno tiene de cinco a quince frutos o cocos. La forma de los frutos, tiende a la elíptica y el tamaño difiere con las variedades y las especies. El mesocarpio fibroso que envuelve el endocarpio, tiene de cuatro a cinco centímetros de espesor. El endocarpio es huesoso y contiene un albumen amigdalino lechoso y aceitoso.

El cocotero, es una palmera que no vegeta y fructifica sino en condiciones especiales y necesita para desarrollarse una temperatura a la vez caliente y húmeda de 26 grados por término medio. Los climas secos y templados donde la temperatura media se eleva a más de 32 grados y desciende abajo de 22, no lo son favorables. A gregemos que el cocotero no vegeta, sino cuando está expuesto a lluvias permanentes y no está muy alejado del mar.

Un cocotero de 30 años de edad, de 20 a 25 metros de altura y un diámetro de 25 centímetros, produce doce hojas por año y una espata por mes. Cada árbol, lleva cuatro o cinco espádices y cada pedúculo, de 10 a 40 cocos; pero cierto número de estos frutos, caen por lo común, antes de llegar a su completa madurez. Sin embargo de esta pérdida, cada árbol produce anualmente, por término me-

50 y aún más centímetros de diámetro y una altura de 20 a 30 metros. Las hojas, son de un verde obscuro y están reunidas en el vértice del tronco en número de 15 a 20 formando un airoso penacho; la longitud de dichas hojas, varía de tres a cinco metros y su centro está ocupado por un cono agudo, que es la yema o parte terminal del tallo y está constituido por hojas, en vía de desarrollo. Las raíces del cocotero, son fibrosas, delgadas, leñosas y rojizas y se extienden horizontalmente hasta 10 y 15 metros del tronco, pudriéndose fácilmente en los terrenos pantanosos y en los lugares húmedos.

EL COCO

El cocotero lleva en el mismo pie y en la forma conocida con el nombre de espádices, flores masculinas y femeninas, siendo las primeras amarillentas y las segundas verdosas. El espádice de las palmeras es ramoso y vulgarmente se le llama *régimen*, palabra que se aplica a las grandes inflorescencias de otras plantas monocotiledóneas. Los espádices, se presentan en diferentes grados de desarrollo y como hemos dicho, cada uno tiene de cinco a quince frutos o cocos. La forma de los frutos, tiende a la elíptica y el tamaño difiere con las variedades y las especies. El mesocarpio fibroso que envuelve el endocarpio, tiene de cuatro a cinco centímetros de espesor. El endocarpio es huesoso y contiene un albumen amigdalino lechoso y aceitoso.

El cocotero, es una palmera que no vegeta y fructifica sino en condiciones especiales y necesita para desarrollarse una temperatura a la vez caliente y húmeda de 26 grados por término medio. Los climas secos y templados donde la temperatura media se eleva a más de 32 grados y desciende abajo de 22, no lo son favorables. A gregemos que el cocotero no vegeta, sino cuando está expuesto a lluvias permanentes y no está muy alejado del mar.

Un cocotero de 30 años de edad, de 20 a 25 metros de altura y un diámetro de 25 centímetros, produce doce hojas por año y una espata por mes. Cada árbol, lleva cuatro o cinco espádices y cada pedúculo, de 10 a 40 cocos; pero cierto número de estos frutos, caen por lo común, antes de llegar a su completa madurez. Sin embargo de esta pérdida, cada árbol produce anualmente, por término me-

dio, ochenta a cien cocos, durante sesenta u ochenta años. Por lo común, se tienen cuatro o cinco cosechas al año.

Los frutos, tienen un tamaño variable. Un coco, pesa por término medio, 1 kgm. 400 grms. y podemos dividir ese peso de la manera siguiente: x

Envoltura fibrosa	600 Gramos
Endocarpo leñoso	150 „
Almendra	400 „
Agua	250 „

1400

Las materias fibrosas llamadas coir o boir, revisten completamente el núcleo huesoso.

La cubierta leñosa o cáscara contiene en su interior la almendra y un líquido ligeramente astringente, y muy refrescante, empleado para combatir la Solitaria.

La almendra es la parte más importante del fruto. Cuando el coco está fresco, esta almendra constituye un alimento. Es blanca, sólida, de un sabor agradable; se la desprende fácilmente del endocarpio.

El albumen, tiene la consistencia de la crema, cuando el fruto está tierno y aún no se ha formado la almendra, constituyendo en ese estado, el coco de agua al que otros llaman también leche de coco.

La almendra, al madurar, se endurece y toma una consistencia córnea; en este estado, es muy rica en aceite.

Pocas plantas tropicales hay que reúnan las cualidades y aplicaciones de la que estamos estudiando. Su tallo, sus fibras, sus hojas son utilizadas de diversas maneras. La savia que se extrae de la parte inferior de la inflorescencia dá una bebida alcohólica (la tuba) muy solicitada: el fruto tierno tiene en su interior una agua dulce refrescante.

Enteramente maduro, el agua que encierra es salobre, pero en cambio la parte carnosa es de más espesor, enteramente dulce, y muy rica en aceite. El tejido fibroso que cubre el fruto, se usa para artefactos de jarriería y para cuerdas toscas; la cáscara dura que cubre el fruto cortado en secciones se emplea para hacer tazas y otros útiles; y las fracciones pequeñas se usan en la fabricación de botones.

Las hojas sirven para techar chozas; de sus nervios secundarios se hacen escobas, y el principal, sirve para combustible, cuyas cenizas se emplean para fabricar jabón; del tallo se hacen cubos, barriles y cañerías, la raíz produce un tinte encarnado.

Cuando el coco se destina a la fabricación de aceite, se quita a la fruta un disco de corteza en ambos extremos y para separar el resto, se clava el fruto sobre una punta cónica de hierro, que esta fija sobre una pieza de madera y con una palanca, se acaba de desprender la corteza con facilidad. Para desprender la cáscara de la carnosidad, se parte la nuez por la mitad y se ralla la carnosidad, pasándola por una cuchilla semicircular, fija en un soporte de madera o sobre una esfera erizada de puntas de hierro y colocada al extremo de un eje que dispuesto horizontalmente sobre sus soportes gira por medio de pedales.

En algunas regiones productoras de copra o almendra del coco, ésta se extrae de la manera siguiente:—Los cocos que han caído del cocotero son partidos en dos mitades por medio de una hacha, se les tira el agua que tienen en su interior y se dejan las dos mitades expuestas al sol. El calor del sol seca la copra y hace que se desprenda de la nuez lo cual facilita su recolección. En otros lugares la pulpa del coco se separa de la nuez en hornos especiales para secar la copra, pero no han dado los resultados esperados, siendo siempre el sol el mejor agente para secarla.

Cuando está seca, se empaca en cajas o en sacos y se manda a las fábricas extractoras de aceite.

En otras partes se extrae abriendo los frutos con un mazo; después de haberle quitado su envoltura fibrosa exterior, luego, con un cuchillo especial se le desprende la copra y se pone a secar.

Quedan en el lugar de producción, enormes montones de cáscara que, cuando mejor aprovechada, se destina a combustible, pudiendo convertirse en una fuente de riqueza para la Industria Nacional.

Ese es el objeto de mi tesis.

ESTRUCTURA ANATOMICA DE LA CASCARA DEL COCO

Desde luego la cáscara del coco no puede considerarse botánicamente como una madera puesto que hemos definido ésta como el conjunto de tejidos que constituye la mayor parte de la masa del

tronco y de las ramas de los árboles, siendo su papel, por una parte, conducir la savia mediante vasos y por otra servir de sostén al vegetal formando una armadura representada por las fibras.

Botánicamente, la cáscara del coco es el endocarpio del fruto que llegado a su completa madurez, consiste en un tejido vegetal muy duro, llamado "esclerenquima," formado de células cortas, de paredes muy espesas por su notable condensación, que llega a formar un tejido lignificado, que con frecuencia se encuentra en todos los órganos vegetales duros como acontece en todos los huesos de las frutas, en las envolturas de ciertas semillas, en las epinas, en los agujijones, etc. En suma, un tejido muerto, profundamente modificado, de acuerdo con las necesidades de la función que va a desempeñar, que es principalmente, servir de protección a la nuez o semilla encerrada en su interior.

Pero tanto por su aspecto leñoso, como por su composición química, puede considerarse com una madera y colocar ésta pr sus propiedades físicas y químicas, en la clasificación industrial, entre las muy duras.

Para hacer un estudio de la estructura de la cáscara del coco seguí los métodos empleados en el estudio de las maderas.

Para lograr cortes tan delgados que pudieran verse por transparencia en el microscopio, hubo necesidad de someter la cáscara a un tratamiento que la reblandeciera y que consistió en:

a).—una maceración durante veinte días en una solución alcalina de glicerina en agua, según la fórmula de Gerard (que no dió resultado;

b).—una ebullición durante doce horas en agua potable.

Loos cortes se hicieron por medio de un micrómetro de mano en tres direcciones distintas:

- 1.—Un corte transversal.
- 2.—Un corte tangencial.
- 3.—Un corte radical.

Las preparaciones microscópicas fueron montadas en grenetina glicerina y fotografiadas con un aumento de 58 diámetros.

Las microfotografías obtenidas de estos cortes hechos en cáscara de cocos (maduros), aparecen en las figuras (14, 15 y 16).

En todos los cortes se nota una estructura homogénea: las capas celulósicas que originalmente formaron el ovario con sus hojas carpelares han aumentado considerablemente en número.

Las células son alargadas, de paredes muy gruesas y lumen reducido. No poseen núcleo ni protoplasma y se encuentran casi completamente lignificadas, en suma son células muertas como las del tejido leño de la madera. Están reunidas formando fibras cortas y gruesas entrelazadas en todas direcciones constituyendo un verdadero fieltro como puede verse claramente en el corte transversal (fig. 14) en que el lumen de las células (parte más oscura en la fotografía) dá idea, por su diferente forma de que éstas han sido cortadas en todas direcciones al paso de la cuchilla.

En esta misma figura, en la parte superior de la fotografía, se nota que las celdillas se han alargado tangencialmente y se hallan densamente apretadas. Esta parte corresponde a la cara interna de la cáscara del coco.

En la fig. (15) corte tangencial, pueden verse claramente dos fisuras de las que se observan en toda la masa de la cáscara.

En la fig. (16.) corte radial, se ve la sección transversal de las fisuras observadas en el corte tangencial.

Veremos adelante la influencia que esta estructura tiene en las propiedades físicas y químicas de la cáscara del coco.

PROPIEDADES FISICAS.—La masa dura y compacta que constituye la cáscara de coco, se halla comprendida entre dos superficies separadas por una distancia variable. La superficie interior es lisa, pero la exterior es muy rugosa y se halla de ordinario cubierta por una parte del mesocarpio fibroso que envuelve el fruto y que es necesario separar previamente para determinar con precisión las constantes físicas de la cáscara de coco.

ESPESOR:—Para llevar a cabo esta determinación hice uso de un tornillo micrométrico que aproxima hasta el 0.1 de m. m. Despojando completamente la cáscara de la parte fibrosa que la cubre encontré que el espesor varía de un coco a otro según su grado de madurez y su procedencia; varía también en las distintas partes de un mismo coco de modo que el espesor resulta comprendido entre un máximo y un mínimo señalados en la tabla A. de la página 118

HUMEDAD.—Pesé tres gramos de cáscara de coco en polvo que pasaba por el tamiz de 80 mallas pero que era retenido por el de 100 y los coloqué en un pesafiltros que introduje después en una

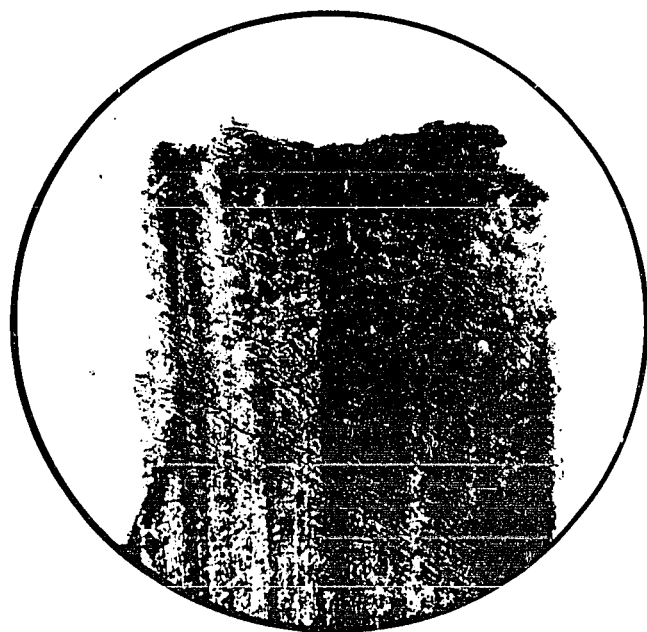


Fig. 14.
Corte transversal de la cáscara de un coco maduro.

Aumento: 58 diámetros.



Fig. 15.
Corte tangencial de la cáscara de un coco maduro.

Aumento: 58 diámetros.



Fig. 16.
Corte radial de la cáscara de un coco maduro.

Aumento: 58 diámetros.

estufa de 105°, hasta que en dos pesadas sucesivas de la muestra no noté pérdidas de peso.

Los resultados que encontré constan en la tabla (A)

DENSIDAD ABSOLUTA.—Para determinar la densidad absoluta por medio de un picnómetro, reduje la cáscara de coco a polvo muy fino y después de haberla sometido durante 6 horas a un secado en al estufa a 105° C.; hice la determinación de la densidad por el método conocido. Repetí esta operación varias veces y los valores medios de los resultados obtenidos en cáscara de coco de procedencias distintas, son los que aparecen en la tabla (A).

DENSIDAD APARENTE.—Con el objeto de eliminar en lo posible, el error que podría resultar de la absorción de una cantidad de agua por la cáscara del coco, procuré hacer esta determinación en el menor tiempo posible.

Se pesaron 5 gr. de cáscara de coco en pedazos del mayor tamaño posible pero inferiores al diámetro de un bureta de 50 c. c.

Llena ésta de agua hasta la división 40 de la graduación, se introdujo en ella la muestra pesada y se vió que el nuevo nivel del líquido coincidía con la división 44,15.

La diferencia de las dos lecturas:

$$44,15 - 40 = 4,15$$

es el volúmen de los cinco gr. de cáscara de coco empleados en la determinación.

Con estos datos calculé la densidad aparente, por medio de la fórmula.

$$V \times d = P$$

$$4,15 \times d = 5$$

$$d = 5 \div 4,15$$

$$d = 1,20$$

DUREZA.—No pude valuar la dureza de la cáscara de coco por carecer del aparato necesario para ésta determinación; pero del estudio de su estructura podemos concluir que en la dureza de este

material influyen por una parte la lignificación de las paredes celulares y por otra el entrecruzamiento de fibras que aumenta su número por centímetro cuadrado.

TABLA A.

CONSTANTES FISICAS DE LA CASCARA DE COCO. (MADURO)

Procedencia:	Colima.	Veracruz.	Tabasco.
Espesor	De 3 a 5.1 m. m.	De 3 a 6.4 m. m.	De 3,2 a 7 m.m
Humedad	7.45%	7.94%	7.97%.
Densidad	1.44	1.45	1.45
" aparente	1.22	1.20	1.20
Peso total	1.50 gr.	1.60 gr.	1.66 gr.

PROPIEDADES QUIMICAS

Para determinar estas propiedades hice uso de cáscaras de coco previamente separadas de la capa de envoltura fibrosa que cubre la superficie exterior y reducida después a polvo que pasando por el tamiz de 80 mallas quedara retenido en el de 100.

Determiné en seguida su grado de humedad, y con el objeto de evitar sus variaciones debido a los cambios de estado higrométrico de la atmósfera, encerré el polvo en un frasco con tapón esmerilado de donde iba tomando las muestras empleadas en las determinaciones.

La técnica seguida en cada una de éstas, es la que he indicado en el capítulo de Métodos de Análisis, y por esta razón, creo innecesario describir aquí, las distintas operaciones efectuadas por lo que me limitaré a consignar en el cuadro siguiente los resultados medios obtenidos en tres análisis de cada muestra.

Muestra No.	Humedad %	Cenizas %	Solubilidad % en					Celulosa Lignina	
			Agua a 15°	Agua a 95°	Eter	Alcohol	Sol. be Na OH al 1%	%	%
1	7.45	0.41	4.85	12.89	0.66	10.04	29.00	47.6	36.7
2	7.94	0.38	4.82	12.53	0.78	10.12	28.96	46.0	41.3
3	7.60	0.40	4.84	12.70	0.65	9.93	29.10	48.9	36.4
4	7.97	0.43	4.90	12.86	0.74	10.08	29.05	49.8	39.1
5	7.70	0.41	4.87	13.00	0.72	10.00	29.03	47.7	39.2
Media	7.73	0.41	4.89	12.80	0.71	10.03	29.63	47.98	38.54

OBSERVACIONES: (a).—En el extracto de las sustancias disueltas por el éter noté que la mayor parte estaba constituida por grasa de color amarillo obscuro, cuya proporción determiné con el objeto de ver si era costeable someter la cáscara de coco a una extracción antes de proceder a la destilación seca. La pequeña proporción encontrada me indicó que no resultaría económica esta extracción.

(b).—La proporción de lignina me pareció al principio tan elevada que juzgué necesario hacer nuevas determinaciones siguiendo un método de análisis distinto y al efecto elegí el propuesto por Gabriel y Lange Koning (Molinari, Tomo II, Química Orgánica, Pág. 603); y que consiste en lo siguiente: 2 gr. de sustancia desmenuzada se calienta a 180° con 60 c. c., de una solución alcalina de glicerina (33 gr. de soda cáustica disueltos en un litro de glicerina), se enfría después a 140° y se vierte el contenido en una cápsula que contenga 200 c. c., de agua hirviendo, se agita y luego se deja reposar; el líquido de encima se aspira mediante un tubo sifón, con la embocadura que penetra en el líquido, revestida de tela; el sedimento se hace hervir otra vez con 200 c. c., de agua, que después de reposada se aspira con el sifón; nuevamente se hace hervir el sedimento con otros 200 c. c. de agua adicionados con 5 c. c. de ácido clorhídrico concentrado; por último se recoge todo sobre filtro tarado, se lava con agua, con alcohol y con éter se seca y se pesa la celulosa bruta.

Para determinar cuantitativamente la celulosa pura, casi privada de pentosanos, de cenizas etc., se tratan según Koning, 3 gr.

de substancia desmenuzada y desecada al aire con 200 c. c. de glicerina (p. e. 1.230), que contiene 4 gr. de ácido sulfúrico concentrado, se calienta la cápsula en estufa exactamente una hora a 137°, se deja enfriar a 80° - 100° y se agregan 200 - 250 c. c., de agua caliente, se hace hervir y se filtra en caliente sobre amianto aspirando; se lava el contenido del filtro con 300 - 400 c. c. de agua caliente, luego con alcohol hirviente y por último con una mezcla caliente de alcohol y éter; el filtro con su contenido se pasa a un crisol de platino, y se deseca de 105° - 110° y se pesa; hecho esto se calcina para incinerar la celulosa y se pesa: la diferencia entre los dos pesos, dá la cantidad de celulosa bruta privada de cenizas.

Si otra muestra, antes de desecada se trata repetidamente con agua oxigenada fuerte y amoníaco, dejando cada vez macerar durante algunas horas y por último se lava y deseca, se obtiene celulosa pura, blanca que se pesa y se incinera del modo ordinario. La diferencia entre celulosa bruta y celulosa pura dá la lignina.

Los resultados que obtuve siguiendo este método en dos muestras tratadas simultáneamente, fueron los siguientes:

Muestra No.	Celulosa %	Lignina %
1	50.0	34.0
2	49.8	34.5

La diferencia que se observa entre los resultados obtenidos en uno y otro método de análisis nos demuestra la escasa precisión con que se pueden determinar las cantidades de celulosa y de lignina contenida en una madera. Pero a pesar de esto, de los resultados que obtuve, puede concluirse, que la cáscara de coco es una de las materias leñosas que contienen mayor proporción de lignina, pues el roble y el mezquite que se encuentran entre las maderas más duras tienen apenas el 24.85 y 30.40% de lignina respectivamente.

CONCLUSIONES.

(a).—La cáscara del coco es de estructura homogénea formada exclusivamente de fibras casi por completo lignificadas.

(b).—Las principales propiedades físicas de la cáscara del co-

co son aproximadamente las mismas, cualquiera que sea su procedencia.

(c).—La cáscara del coco contiene una fuerte proporción de lignina.

VIII

EXPERIENCIAS.

EXPERIENCIAS DE DESTILACION

Para llevar a cabo estas experiencias utilicé primeramente el aparato representado en la fig. (17).

Fue necesario modificarlo en seguida, porque noté, al principio de mi primera experiencia, que el diámetro del tubo de desprendimiento de los vapores eran tan reducido, que poco a poco se iba obturando por la condensación de los diversos productos de la destilación.

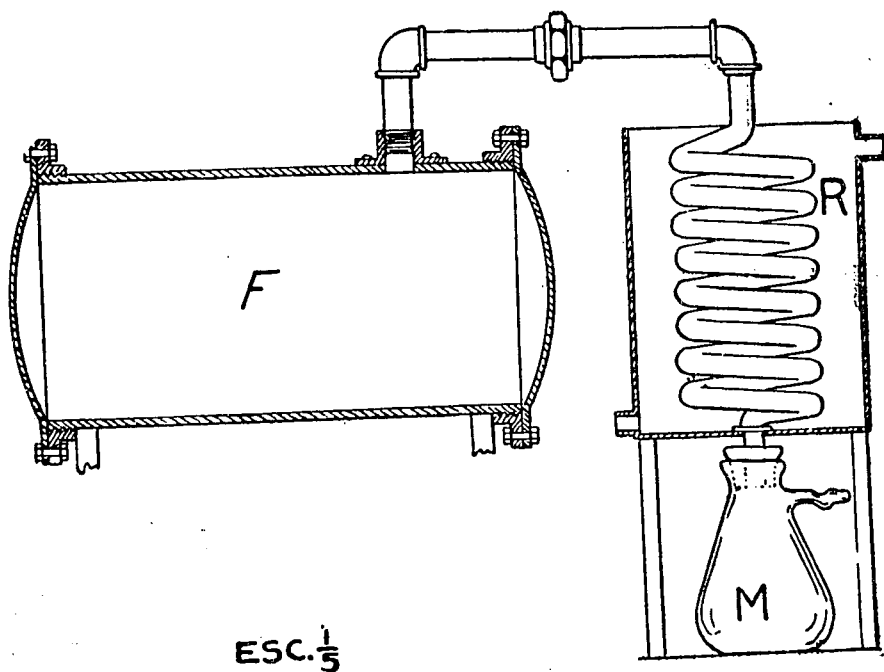


Fig 17.

El aparato, ya modificado, que me sirvió para iniciar la segunda experiencia está representado en la fig. (18).

En esta figura T es un tubo de hierro de 3 m. m. de espesor que sirve de alojamiento a un termómetro de 360° C., cuyas indicaciones me permitieron llevar el registro de las temperaturas durante

8 horas, al cabo de las cuales el serpentín R volvió a obturarse como en la primera experiencia.

Con el propósito de eliminar definitivamente, este inconveniente, traté entonces de modificar el aparato de destilación, acercándome en lo posible, a la forma que tienen los aparatos más sencillos que se emplean en la industria.

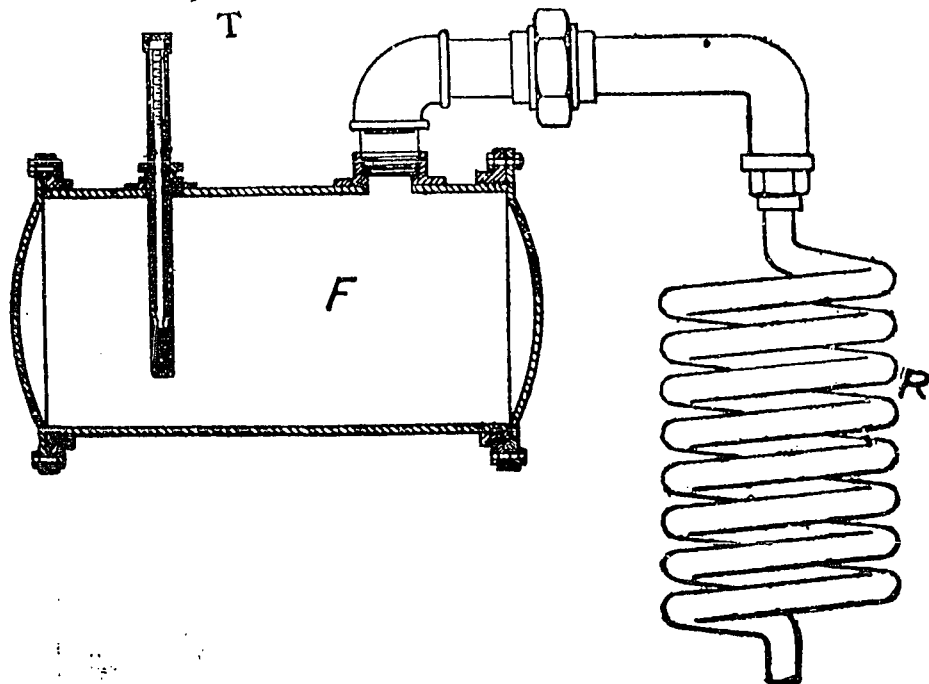


Fig. 18.

El aparato en su forma definitiva quedó como lo representa la heliografía adjunta.

G es un cilindro de cobre de diámetro relativamente grande que tiene por objeto detener la mayor parte del alquitrán producido en la destilación. A este efecto, lleva en su interior, tres láminas de cobre igualmente repartidas como se indica en la figura

Los alquitranes arrastrados por los gases, no se hallan realmente en el estado de vapor, sino en pequeñas gotas que al encontrar las paredes transversales A, B y C., son detenidas cayendo des-

pués al fondo de donde pueden ser retiradas abriendo las llaves a, b, y c. Los vapores que no se condensan aquí, pasan a R, llevando todavía en suspensión una pequeña proporción de alquitranes cuya condensación/no interrumpe ya la marcha de la operación.

Los vapores que se condensan en R, llegan al recipiente de fierro S conteniendo una solución concentrada de cal, los vapores ácidos no condensados se neutralizan aquí, mientras que los otros después de barbotar en esta solución, pasan al refrigerante R, donde se condensan y se recojen en el matraz M, provisto de un tubo de desprendimiento por donde se escapan los gases permanentes.

Con el objeto de mantener la solución de cal en el recipiente S, constantemente saturada, introducía yo, de tiempo en tiempo, nueva lechada de cal por el tubo e.

CALENTAMIENTO DEL APARATO.—Para calentar el cilindro F, que contiene la carga, lo coloqué sobre una fragua ordinaria de herrero, convenientemente preparada para aislar del resto del aparato, y alimenté el fuego, durante el primer período de la destilación, con tres clases de combustible: para calentarlo desde la temperatura ambiente hasta los 120° C. con leña y carbón de madera y de 120° a 280° con carbón de madera y antracita en proporciones variables.

Más allá de esta temperatura la destilación es exotérmica, de modo que después ya no fue necesario el empleo de ningún combustible.

VELOCIDAD DE CALENTAMIENTO.—A pesar de las precauciones tomadas, no fue posible variar a voluntad las temperaturas, sobre todo abajo de 150° C. en que pude observar que las variaciones de temperatura se efectuaban muy irregularmente.

PREPARACION DE LA CARGA.—Las experiencias se efectuaron con cáscaras de coco en pedazos de 4 a 6 centímetros cuadrados de superficie que, en la carga, se fueron acomodando convenientemente en el cilindro F con objeto de aprovechar toda su capacidad.

EXPERIENCIA DEFINITIVA

Octubre 30

Peso de la carga.....13.400 Kgs.

Calentamiento	Temperatura en grados C.	Observaciones
a las 6	17	El cilindro ^F aislado del G comunica directamente con la atmósfera
" 7	118	
" 7.40	150	
" 8	165	A las 7.30 se conectaron los cilindros F y G y se abrieron las llaves de agua para alimentar el refrigerante.
" 8.30	170	
" 9	190	
" 9.30	190	
" 10	194	Hasta la temperatura de 230° C. la destilación ha sido muy lenta.
" 10.30	195	La solución en el recipiente S, tiene una coloración amarilla muy obscura en el fondo y mucho más clara en la superficie libre.
" 11	198	
" 11.30	200	
" 12	200	
" 12.30	205	
" 13	208	
" 13.30	208	La cantidad de líquido recojido en el recipiente M es todavía muy pequeña a esta temperatura.
" 14	215	
" 14.30	220	A 285° C. la reacción principia a ser francamente exotérmica.
" 15	222	
" 15.30	226	Suspendí entonces el calentamiento exterior y a pesar de esto las variaciones de temperatura fueron muy rápidas.
" 16	230	
" 16.30	231	
" 17	235	
" 17.30	238	En 44 minutos la temperatura se elevó de 285° a 360° C. y durante este tiempo la destilación fue rápida.
" 18	239	
" 18.30	241	
" 19	245	
" 1.930	248	El líquido en el recipiente S adquirió un color obscuro sobre todo en el fondo en donde era casi negro.
" 20	250	
" 20.30	260	
" 21	270	A partir de 360° dejó de llevarse el registro de temperaturas, pero se seguía observando una abundan-
" 21.30	285	
" 22	328	

Calentamiento	Temperatura en grados C.	Observaciones
---------------	-----------------------------	---------------

„ 22.10	„ 350	te producción de gases y vapores de la destilación.
„ 22.14	„ 360	

Se retiró el termómetro

„ 23.38	„ 358	Después de una hora 24 minutos (a las 23 h. 38 minutos), se observó que la producción de vapores era mucho más lenta y que la temperatura nuevamente había bajado a 358° C. A partir de este instante, el enfriamiento fue rápido, de modo que a las 24 horas en que se daba por terminada la operación, la temperatura había descendido a 200° C.
„ 23.40	„ 350	
„ 24	„ 200	

Se desconectaron las diversas partes del aparato y se tomaron las precauciones necesarias para evitar que penetrara aire al interior de F que produciría la inflamación del carbón.

A la mañana siguiente se recojieron los productos de la destilación y se pesaron, habiendo encontrado los resultados siguientes:

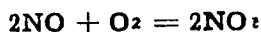
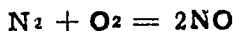
Carbón.. .. .	8.398 Kgs,
Productos recogidos en el cilindro	G— 1.400 „
„ „ „ „ „	S—18.128 „
„ „ „ „ „	M— 0.209 „

CARBON.—El carbón que resulta de la destilación de la cáscara de coco, se presenta en granos pequeños y los pedazos, que conservan aproximadamente la forma y dimensiones de los fragmentos de donde provienen, se ven atravesados en todas direcciones por surcos muy profundos, de modo que basta un golpe muy ligero para provocar su desintegración.

USOS:

Aparte de los usos que se pueden dar a este carbón como combustible, como decolorante en la filtración de aceites y como desodorante por su propiedad de absorber los gases, presenta la muy importante característica de ser el mejor catalizador en la peroxidación.

ción del nitrógeno atmosférico (*Journal de Chimie Physique* 15 de abril de 1924, para la fabricación del ácido nítrico sintético por medio del arco voltaico según las reacciones:



Este NO en presencia del oxígeno del aire, da nuevamente ON_2 y así sucesivamente.

PRODUCTOS RECOGIDOS EN G.—Se reparten en dos capas, la inferior constituida por una masa espesa, muy viscosa y de un color negro muy intenso y la superior algo más fluida y de color menos obscuro. La más densa que se halla en el fondo, está formada, sobre todo, de alquitrán y la superior, contiene, además de alquitrán, una cierta proporción de jugo piroleñoso.

Separé estos dos productos para tener por una parte el alquitrán, que así, en bruto, se libra al comercio, constituyendo la elaboración de sus productos toda una industria disntinta; y por otra, recoger íntegro el jugo piroleñoso que contiene los productos principales de la destilación de la madera; ácido acético, alcohol metílico y acetona. La separación se hizo por arrastre de vapor de agua y la operación se dió por terminada. cuando el alquitrán formaba una masa muy espesa y cuando se comprobó que los vapores del arrastre ya no daban reacción ácida. Con los productos así separados pude reunir en un solo recipiente toda la solución de acetato de calcio y en otro todo el metileno obtenido.

El recipiente único que contenía la solución de acetato de calcio se dejó reposar durante 24 horas, al cabo de las cuales se separó por decantación el líquido, quedando los lodos en el fondo del recipiente. De aquí se pasaron a un lienzo de tejido apretado, para retirar, por expresión, todo el líquido que retenían y se lavaron con agua. El líquido y las aguas de lavado se unieron a la solución. El volumen total de este líquido, medido con mucho cuidado, resultó igual a 22.320 ltrs., de los que retiré 1000 c. c., después de una agitación durante algunos minutos, con el objeto, de asegurar su completa homogeneidad.

Con 100 c. c., de esta solución hice después la dosificación de la cantidad de ácido acético obtenida en la destilación seca de la cáscara de coco, operando de la manera siguiente:

El exceso de cal se precipita mediante una corriente de CO_2 se lava abundantemente con agua caliente y las aguas de lavado se reúnen al filtrado. En este licor se dosifica el calcio combinado con ácido acético, precipitándolo con un exceso de oxalato de amonio. El precipitado de oxalato de calcio, se lava y después se seca; se humedece en ácido nítrico y se calcina. La cal obtenida se enfría y se pesa. Se determina después por el cálculo la cantidad de ácido acético que corresponde a la cantidad de cal encontrada multiplicando el peso de CaO por $120 \div 56 \dots 2.143$.

La media de los resultados obtenidos en tres determinaciones fue: 2.13 gr. de CaO .

Y por consiguiente, en el volumen total de la solución, la cantidad de cal que satura el ácido acético producido es:

$$223.3 \times 2.13 = 475.62 \text{ de } \text{CaO},$$

Que hay que multiplicar por 2.143 para obtener la cantidad de ácido acético obtenida en la destilación de 13.400 kilos de cáscara de coco:

$$475.62 \times 2.143 = 1.019 \text{ Kgs de } \text{CH}_3\text{COOH}.$$

que corresponde a una proporción de 7.6% de la materia prima destilada.

Como el rendimiento en ácido acético encontrado es muy superior al que se cita en los libros, para las maderas más duras que emplea la industria piroleñosa, quise comprobar el resultado encontrado, haciendo otras determinaciones siguiendo un método de análisis distinto.

Este método, más exacto porque elimina el error que resulta de suponer que toda la cal en exceso ha sido precipitada por el CO_2 , en la solución de pirolignito, consiste, en poner en libertad el ácido acético y determinarlo volumétricamente.

MANIPULACION.—En una retorta tubulada de 250 c. c. colocada sobre un baño de arena dispuesto como lo indica la figura (20) y unida a un refrigerante, se introducen 50 c. c. de la solución de pirolignito de cal y se agregan 50 c. c., de ácido fosfórico a 25° Bé y se destila.

Al fin de la destilación se desalojan los últimos vajores de ácido acético con arrastre de vapor de agua.

El ácido acético contenido en el destilado se titula con sosa N en presencia de fenolftaleína.

Sean n c. c. de sosa N empleada para obtener el cambio de coloración.

$$n \times 0.060 \times 2 = \text{grs de CH}_3\text{COOH en 100 c. c., de solución.}$$

La media obtenida en tres determinaciones fue:

$$n \dots 31.5 \text{ c. c. de solución N de NaOH.}$$

Por consiguiente:

$$31.5 \times 0.06 \times 2 \dots 3.78 \text{ gr. de CH}_3\text{COOH}$$

en 100 c. c. de la solución. Y en 22320 c. c. habrá:

$223, 2 \times 3,78 = 843.69$ de ácido acético industrial producido en la destilación de 13.400 kls, de cáscara de coco que corresponden a un 6.29%.

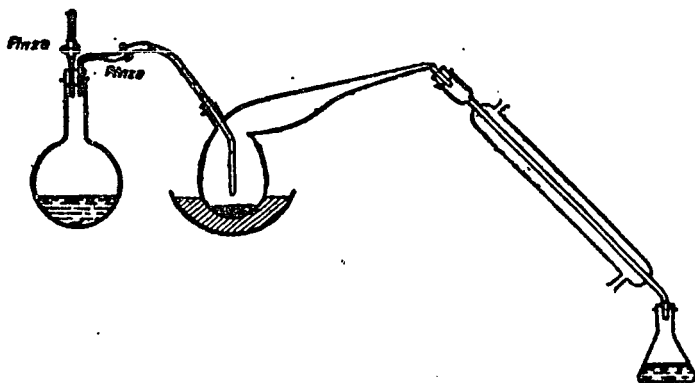


Fig. 20.

METILENO: — Las soluciones de metileno se reunieron en un recipiente y se midió su volumen: 1.027 lts., de los que tomé 1.000 c. c., después de haberlo agitado convenientemente para asegurar la homogeneidad de la solución y que me sirvieron pa-

ra determinar la proporción de alcohol metílico y de acetona contenidos en el metileno o espíritu de madera.

DETERMINACION DEL ALCOHOL METILICO:—El método consiste en transformar el alcohol metílico en yoduro de metilo cuyo volumen se mide. Los mejores resultados se obtienen con los metilenos que contienen una fuerte proporción de alcohol metílico.

En un matraz se disuelven 22 gr. de yodo en 5 gr. de metileno, adicionado de su volumen de agua; se tapa el matraz, se agita y se deja de 10 a 15 minutos en un baño de agua fría para llevar la solución a la temperatura ordinaria, después se agregan 2 gramos de fósforo rojo y se adapta al matraz un refrigerante ascendente. La reacción comienza al poco tiempo; es necesario moderarla colocando el matraz en agua fría, porque podría perderse alcohol metílico si la reacción llegara a ser muy viva. Al cabo de 15 a 20 minutos, cuando la reacción ha cesado, se calienta poco a poco en baño de agua a 75° C., y se mantiene a esa temperatura durante 15 o 20 minutos agitando frecuentemente el matraz.

Se retira el baño de María y se deja enfriar por sí solo lo que dura casi una hora. El refrigerante se dispone entonces descendente y se destila lentamente el yoduro de metilo, primero a baja temperatura y al final de la operación en baño de María a ebullición.

La extremidad del tubo del refrigerante se une a un tubo estirado en punta, se sumerge en agua colocada en una probeta graduada; el yoduro de metilo se reúne bajo el agua y se lee su volumen a 15° C.

Supongamos que para esta determinación se emplean 5 c.c. de metileno y N de CH_3I .

El % en volumen de alcohol metílico en el metileno examinado, se obtiene por medio de la fórmula siguiente:

$$N \times 12.94 = \% \text{ en vol. de } \text{CH}_3\text{OH.}$$

Este método aplicado a la determinación del alcohol metílico contenido en el metileno que obtuve en la destilación que hice, me dió como resultado medio en tres determinaciones 1.62 c. c. de yoduro de metilo.

Por consiguiente:

$1.62 \times 12.94 = 20.96\%$ en volumen de alcohol metílico y en el volúmen total de 1027 c. c. habrá

$10.27 \times 20.96 = 215.26$ de alcohol metílico.

Para tener la cantidad de alcohol en peso habrá que multiplicar este volúmen por 0.795 que es su densidad a 15° C. y se obtiene así 171.13 grs. de alcohol metílico en 13.400 Kgs. de cáscara de coco destilada, correspondiendo a un por ciento de 1.27.

A este resultado habría que restar una cierta cantidad debido a que los éteres y acetales forman también, en estas condiciones, yoduro de metilo que bajaría el rendimiento en alcohol metílico.

Por otra parte este método de análisis es bastante impreciso de modo que para saber qué valor tiene el dato que acabo de encontrar sería necesario repetir varias veces esta experiencia en condiciones distintas de calentamiento y de refrigeración, labor que exigiría en primer lugar, una colección de aparatos de destilación que no poseo y por otra parte varios meses o quizá años de experimentación.

DETERMINACION DE LA ACETONA:—Se colocan 25 c. c., de sosa 0.1N en un frasco de 300 c.c. de tapón esmerilado y se agregan 0.5 c. c. de metileno. Después de agitar la mezcla se deja reposar de 5 a 10 minutos; en seguida se deja caer gota a gota de una bureta y moviéndose constantemente, una solución 0.2N de yodo hasta que la parte superior del líquido, después de un minuto de reposo se encuentre completamente límpido; se agregan todavía algunos centímetros cúbicos de licor de yodo y para obtener resultados comparables es necesario agregar en exceso cuando menos un 25% de la cantidad primeramente empleada

Después de agitar la solución, se deja reposar nuevamente de 10 a 15 minutos y se agregan 25 c.c. de una solución N de ácido sulfúrico.

De este modo el exceso de yodo se pone en libertad y se le titula con hiposulfito 0.1N y engrudo de almidón

El número de c.c., de hiposulfito 0.2N empleando, multiplicado por 0.5 se resta del número de c. c. de yodo 0.2N usando.

La diferencia permite calcular la proporción en acetona por medio de la fórmula:

número de c.c. de yodo 0.2N absorbido $\times 0.3876 =$ gramos de acetona en 100 c.c. de metileno.

El número así encontrado comprende todas las otras quetonas o cuerpos susceptibles de formar yodoformo.

Cuando la proporción en acetona es elevada se toma menos metileno o bien se diluyen 10 c. c. de este producto con 10 c. c. de alcohol metílico exento de acetona y de esta mezcla se toman 0.5 c. c.

Este método dió los siguientes resultados:

Sol. de hiposulfito N empleado 6.08 c. c.
Sol. de yodo 0,2N ,, 5. c. c.

$6.08 - (5 \times 0.5) = 3.58$ c.c. de yodo absorbidos.

$3.58 \times 0.3876 = 1.387$ gramos de acetona en 100 c.c. de metileno lo que dá en 1027 c.c. obtenidos.

$10.27 \times 1387 = 14.244$ gr. de acetona que equivalen al

0,11% del material sometido a la destilación.

En resumen, en la destilación seca de la cáscara de coco se obtienen los siguientes productos:

Carbón	25,36%
Acido acético	6.29
Alcohol metílico	1.27
Acetona	0.11

La producción de alquitrán total que se produjo no pudo ser determinada debido a que una gran parte quedó adherida a las paredes del cilindro G y de los tabiques del desalquitranizador.

Con objeto de que esta única experiencia de deslitación pudiera servirme para asentar algunas conclusiones aproximadas, procuré realizarla con todo cuidado, eliminando por una parte todos los defectos que me hicieron fracasar en mis primeros intentos (densidad de la carga, rápido calentamiento, obturación del tubo de desprendimiento, deficiencia en la refrigeración), y por otra, tomando todas las precauciones para recoger íntegros los productos hasta el fin de la operación.

IX

CONCLUSIONES

**LA CASCARA DEL COCO COMO MATERIA PRIMA EN LA
INDUSTRIA DE LA DESTILACION DE LA MADERA**

CONCLUSIONES:

La cantidad de productos aprovechables que se extraen de la cáscara del coco son por lo menos tan importantes como los que se extraen de la madera.

Como materia prima, presenta además las ventajas siguientes:

(a).—Costo insignificante, sobre todo, si las plantas de destilación se establecen en las regiones productoras de copra donde este material se considera actualmente como un desperdicio.

(b).—Ahorro de mano de obra, puesto que este desperdicio no necesita ya una preparación previa (tala y trozado del árbol) para destilarse.

(c).—Su pequeño porcentaje de humedad, que suprime el secado.

QUEDA PUES DEMOSTRADA LA BONDAD DE LA CÁSCARA DE COCO COMO MATERIA PRIMA EN LA INDUSTRIA DE LA DESTILACION DE LA MADERA.

BIBLIOGRAFIA

- Eames and Mac Daniels. Introduction to Plant Anatomy 1925.
- Dumesny et Noyer. L'Industrie Chimique des Bois. Les dérivés et extraits industriels. 1927
- G. Dupont. Destilation du Bois.— Enciclopédie Léauté 1924.
- Schorger. The Chemistry of Cellulose and Wood. 1926.
- Heuser West and Esselen Text book of Cellulose Chemistry. 1924.
- Paul Bary. Oú en est la Chimie Colloidale. 1927
- Molinari. Química aplicada a la Industria.
- Juan Manuel Noriega. Botánica Industrial (en preparación).
- J. Poch Noguer. La Madera.—Enciclopedia de Química Industrial
- M. Klar. Technologie de la Destilation du Bois 1925.
- J. Beauverie. Les Bois Industriels.—Encyclopédie Scientifique.
- H. N. Lee. AM. Properties of Pulp Wood. 1927.
- Diversos autores.—Folletos y Revistas.



BIBLIOTECA

F. I. N.