

# Obtención de azúcares por hidrólisis ácida (*Sacarificación*) de subproductos agrarios (Paja de Trigo y Tallos de Maíz) \*

—  
POR EL

ING. Agr. JORGE PEDRO GIMÉNEZ \*\*

## CAPÍTULO I

### INTRODUCCION

A principios del año 1926, vimos nacer con inusitado vigor una nueva ciencia, rama de la química aplicada, que rápidamente se extendió por todos los países del mundo, recibiendo más tarde de William J. Hale (1934), la denominación de Quimurgia o Quimiurgia Agraria.

Esta ciencia tiene por objetivo principal el estudio y la utilización industrial de los productos y subproductos agrícolas mediante la aplicación de conocimientos químicos, físicos y biológicos a los mismos.

El proesor Dr. Ventura Morera, en una conferencia pronunciada en el año 1945 (17), dijo, entre otros conceptos: "Para el logro de sus propósitos la Quimurgia Agraria necesita considerar a la agricultura como una industria química y a sus unidades —llamémosles granjas, chacras o estancias— como vastas usinas químico-orgánicas, en las cuales deben establecerse los principios racionales y los métodos que rigen en la moderna industria química".

"Se podrá objetar, dice el Profesor Ing. Agr. Emilio F. Paulsen, en su conferencia pronunciada en el año 1952 (20), que en muchas industrias agrarias la manipulación de los residuos implicaría gastos que no compensarían económicamente con el producto que se obtendría;

\* Tesis profesional presentada en Marzo 1955.

\*\* Jefe de Trabajos Prácticos y Adscripto de la cátedra Química Agrícola.

pero se puede afirmar que siempre puede llegarse a obtener un método que sea aplicable económicamente para la elaboración de un producto residual determinado. Para ello están los técnicos y los institutos especializados que resolverían el problema”.

#### A. — OBJETO E IMPORTANCIA DEL TRABAJO.

Basado en los principios mencionados anteriormente, se tomó como objetivo principal, el estudio de la hidrólisis ácida (sacarificación) de dos importantes subproductos de la agricultura de nuestro país, tales como la paja de trigo y los tallos de maíz.

En la actualidad dichos subproductos tienen diferentes destinos, siendo sus aplicaciones más importantes las siguientes:

##### *Paja de trigo:*

- 1º — Como mejora orgánica de suelos.
- 2º — Como complemento de ración de manutención de ganado, en casos de extrema emergencia.
- 3º — Para producción de cartón y pasta de papel.
- 4º — Para embalaje.
- 5º — Para cama de animales estabulados.

De todos ellos el que reviste mayor importancia actual es el que lo utiliza para la fabricación de cartón y pasta de papel.

##### *Tallos de maíz:*

- 1º — Como mejora orgánica de suelos.
- 2º — Como complemento de ración de manutención de ganado en casos de emergencia. (Algunos suelen ensilarlos antes de darle este uso).
- 3º — Generalmente, los agricultores, ni bien cosechan la espiga de maíz, acostumbran a dar el rastrojo a pastoreo de su hacienda, luego de lo cual lo entierran.
- 4º — En algunos casos aislados y de urgencia, el rastrojo de maíz se voltea con un tablón, luego de lo cual se junta con un rastriero en largas hileras, las que por último son encendidas por un extremo y quemado totalmente.

No obstante podría esperarse que una acción futura basada en intereses económicos o de industrialización, pueda dar amplias posibilidades a la utilización de estos subproductos bajo la faz que se encara en este trabajo, tal como ha ocurrido ya en algunos países europeos con otros subproductos de la agricultura.

Ante la importancia de estas utilizaciones se tomó como idea original, el reemplazar la materia prima (madera), utilizada en el método de sacarificación del Profesor Doctor Friedrich Bergius (3), por otros materiales celulósicos y de fácil obtención en nuestro país.

Así fue como se procedió a tratar los materiales en estudio con soluciones de HCl (concentrado 40-41 %), valorándose los azúcares obtenidos y otros subproductos tales como pentosas y lignina, buscándose al mismo tiempo condiciones apropiadas que nos conduzcan a encontrar rendimientos óptimos en escala de laboratorio.

También, pueden ser sujetos a la hidrólisis ácida muchas otras materias primas, que tienen como base a la celulosa y cuya industrialización podría ser encarada con idénticos propósitos.

Dichas materias primas son:

- 1 — Aserrín, y otros materiales no utilizables en la industria de la madera (bajo este aspecto, todas las maderas del país pueden ser tenidas en consideración).
- 2 — Residuos del prensado o de la extracción de aceite de tung.
- 3 — Residuos del prensado o de la extracción de aceites comestibles (por ejemplo, de girasol, maní, aceitunas, etc.).
- 4 — Gramíneas celulósicas de alto porte y de rápido crecimiento (por ejemplo, Arundo donax).
- 5 — Cáscaras de carozos de frutas (por ejemplo: de ciruelas, duraznos, damascos, nueces, almendras, etc.).

Dicha utilización proporcionaría una serie de productos sumamente valiosos para el país los que contribuirían a solucionar todas o gran parte de las demandas que existen de los mismos, o que podrían existir ante una situación de emergencia.

A continuación se da la nómina de dichos productos, la que destaca la significativa importancia del aporte de esta industria dejándose para el final (capítulo V) la descripción de las diversas aplicaciones industriales que pueden darse a los mismos.

- 1 — Alcohol etílico.
- 2 — Furfural.
- 3 — Lignina.
- 4 — Levadura nutritiva.
- 5 — Levadura prensada.
- 6 — Glucosa pura cristalizada.
- 7 — Residuos de legías o melazas y otros productos secundarios.

La paja del trigo, los tallos de maíz y muchas otras materias primas, se hallan comprendidas en el amplio panorama de investigaciones

que abarca esta ciencia denominada Quimurgia Agraria. Sus estudios, relacionados con las aplicaciones de dichas materias primas, permiten obtener un mejor aprovechamiento integral y racional del producido del suelo, a la vez que abre nuevos horizontes a la economía del país.

## CAPÍTULO II

### ANTECEDENTES DE LA HIDRÓLISIS ÁCIDA EN MATERIAS CELULÓSICAS

Un descubrimiento básico para la química de la celulosa fue el efectuado por Braconnot (5) en 1819, al observar que dicho compuesto tratado con ácido sulfúrico concentrado se transformaba en azúcar.

Con posterioridad a ello y durante muchos años, los científicos han realizado numerosos estudios tendientes a encontrar nuevas soluciones aplicables a la faz industrial y económica del proceso.

Diversos fueron los agentes hidrolíticos utilizados en estos estudios, pero sólo se citarán aquellos que por su importancia han alcanzado una destacada significación científica o industrial.

#### A. — CON ÁCIDO SULFÚRICO CONCENTRADO:

Estas experiencias comienzan en 1819 con Braconnot, pero sin éxito comercial. Más tarde Voerkelius (29) al aplicar el método de Fleehsig con ácido sulfúrico 70 % obtiene de 100 grs. de madera 24,8 grs. de alcohol y 30 grs. de lignina.

Hagglund (11) trabajando con 100 gr. de madera, 100 gr. de ácido sulfúrico, 70 % y haciendo variar la duración de las horas de contacto y las condiciones de temperatura obtuvo como máximo 54,8 gr. de azúcar y 15,8 lts. de alcohol con 48 hs. de ataque y 18°C de temperatura.

#### 1. — *Proceso Giordani - Leoni:*

Giordani - Leoni (10) ideó un método bastante eficaz que emplea ácido sulfúrico de 60° Bé, pero efectuando con anterioridad una prehidrólisis, del material con ácido sulfúrico al 2 %, en autoclave a 150°C durante 30 minutos. Con este tratamiento previo, extrae una serie de subproductos útiles, tales como hemicelulosas, aceites volátiles, taninos, pectinas, etc., dejando un residuo de celulosa y lignina exclusivamente, que representa el 70 % del material de partida.

Este residuo, que después de prensado contiene todavía 35 a 40%, de solución ácida, es sometido a una maduración a 80 - 100°C duran-

te 12 horas en la que la celulosa se transforma lentamente en hidrocelulosa que es más fácil de atacar, luego de lo cual pasa a un secador que reduce su tenor de agua al 8 %. El material es ahora empastado mediante fuerte presión con ácido sulfúrico de 60° Bé. durante 3 horas.

Luego la pasta es diluída con parte de la solución proveniente de la prehidrólisis, a la que se le ha extraído el furfural, por arrastre de vapor, y sometida a un calentamiento de 100°C durante 120 minutos, en el que se hidrolizan completamente las dextrinas. Se obtienen así mostos con 12 % de azúcar y 15 a 20 % de ácido.

Por quintal de madera seca se obtiene por el método de Giordani - Leoni :

Alcohol etílico (100 %) .....	30 lts.
Azúcares totales .....	60 kg.
Azúcares fermentescibles .....	48 kg.
Lignina . . . . .	30 kg.
Furfural . . . . .	2 kg.
Acido acético .....	0,2 kg.

El ácido sulfúrico utilizado se recupera precipitándolo como sulfato de calcio, mediante el agregado de carbonato de calcio, y descomponiéndolo luego para obtener anhídrido sulfuroso. De tal modo se recupera el 97 % del ácido.

#### B. — CON ANHÍDRIDO SULFUROSO :

Clasen (6) en 1899 trabajó con anhídrido sulfuroso en presencia de agentes oxidantes como cloro, agua oxigenada, etc., bajo presión y calor, tratando de llevar durante el proceso el anhídrido sulfuroso a ácido sulfúrico con lo que se obtendría una reacción en estado naciente.

Este proceso se aplicó en América (Georgetown, EE. UU. - 1909) pero modificado por Ewen y Tomlinson (9).

Los alemanes en la primera guerra mundial por el proceso Stettin de guerra obtenían 6 a lts. de alcohol de 100 kg. de madera. Este proceso correspondía a la técnica de Ewen y Tomlinson modificada por Heuser (13).

#### C. — CON ÁCIDO SULFÚRICO DILUÍDO :

Simonsen (27) en 1898 utilizando ácido sulfúrico 0,5 % de concentración, 9 atmósferas de presión, 1/2 hora de contacto y una rela-

ción madera: líquido igual a 1:5 obtenía 9,6 lts. de alcohol de 100 kgs. de madera seca.

Más tarde Kressman (14) en 1915 con ácido sulfúrico 1,8-2,5 % 7,5 atmósferas de presión durante 20 minutos y una relación madera: líquido igual a 1:1,25 obtiene los primeros resultados de 87 lts. de alcohol, por tonelada de madera seca.

Meunier (18) en 1922 descubrió que procediendo por ataques sucesivos seguidos de la eliminación de los azúcares reductores formados, se podía reducir al mínimo su destrucción.

Sus ensayos sobre algodón y ácido sulfúrico diluido dieron para 6 ataques sucesivos de 2 horas cada uno, 44,3 % de glucosa, mientras que de 12 horas de un solo tratamiento continuo obtuvo solamente 18 - 20 %.

Teniendo en cuenta las conclusiones de Meunier, Scholler (26) en 1928 ideó un procedimiento con eliminación continua de los azúcares formados mediante el empleo de percoladores, como recipientes de reacción.

El proceso Scholler se llama también de Scholler - Tornesch en homenaje a que la primera fábrica que usó este método se instaló en la localidad de Tornesch (Alemania).

El procedimiento que emplea la fábrica de Scholler - Tornesch es en rasgos generales el siguiente:

#### 1. — *Proceso Scholler - Tornesch:*

La madera, previamente desmenuzada, es introducida en los recipientes de reacción llamados percoladores, mediante golpes de vapor a presión de 3-4 atmósferas. Luego se introduce de arriba a abajo la solución de ácido sulfúrico de 0.4-0.6%, a 170-180°C y a 8-10 atmósferas, mediante bombeos.

Después de un tiempo, se saca de la parte inferior del percolador, una porción de la solución de azúcar, restituyendo el mismo volumen con una nueva solución ácida por la parte superior, continuando con el procedimiento anterior de calentamiento a presión y luego con el de filtración, tantas veces hasta llegar a una hidrólisis total de los hidratos de carbono, la que se alcanza con 13 a 15 horas de ataque.

Se obtiene así soluciones con una concentración de 4 a 5 % de azúcares reductores, fermentescibles en un 80 % aproximadamente, las que son destinadas casi exclusivamente para la obtención de alcohol etílico o la producción de levaduras para la alimentación animal.

Por este método y de cada 100 kg. de madera seca de coníferas se obtienen:

Alcohol etílico (100 %) .....	22-24 lts.
Azúcares totales .....	43-45 kg.
Azúcares fermentescibles .....	35-37 „
Lignina . . . . .	30-32 „
Furfural . . . . .	4-6 „
Acido acético .....	2-3 „

Este proceso permite la separación previa del tanino, cuando se emplean maderas que lo contienen, mediante su extracción con agua caliente.

También pueden extraerse las resinas y los aceites por tratamiento con solventes orgánicos y vapor de agua.

Suele emplearse también un proceso previo de prehidrólisis para extraer los pentosanos. Todos estos procesos previos permiten llegar a obtener luego del proceso de sacarificación, una solución azucarada que fermenta con suma facilidad.

Existe para la obtención de alcohol y levaduras por este proceso un óptimo económico de azúcares fermentescibles en la solución de sacarificación, que es de 2.5 %.

El proceso Scholler-Tornesch fue utilizado posteriormente en la misma Alemania y en otros países europeos y americanos, habiéndose instalado no menos de 10 plantas industriales en base al mismo.

#### D. — CON ÁCIDO CLORHÍDRICO CONCENTRADO:

Bechamp (2), en 1856, y Dangevilliers, en 1880, utilizaron ácido clorhídrico concentrado pero los resultados de la hidrólisis producida no eran satisfactorios.

Willstätter y Zechmeister (30) con ácido clorhídrico de 40 % a 15°C llegaron a obtener 67,7 % de azúcar pero las soluciones obtenidas contenían solamente de 3-4 % de azúcares lo que unido a las dificultades que se presentaban para separar al vacío el ácido de dichas soluciones hacían que no fuera económica la industrialización de este proceso.

Hagglund (26) en 1916 descubre que soluciones de ácido clorhídrico de 40 % con 3-4 % de azúcares que no mostraban más poder de sacarificación sobre la madera tratada puestas en contacto con aserrín nuevo volvían a adquirir dicho poder, aumentando su concentración de azúcar. Poniendo en contacto esta segunda solución con nuevas porciones de aserrín, es posible obtener un nuevo aumento

de los hidratos de carbono de la misma. Siguiendo de esta manera se puede llegar a obtener soluciones de más de 30 % de azúcar.

Pero recién en 1931 Bergius fue el que llevó a la faz industrial este proceso venciendo todos los inconvenientes que en la misma se le presentaron.

#### 1. — *Proceso Bergius-Rheinau* (discontinuo).

El proceso Bergius se llamó también Bergius-Rheinau, por ser en la localidad de Rheinau (Alemania) donde se instaló la primera planta industrial que utilizaba dicho proceso.

La madera es desmenuzada en astillas de mayor tamaño que el aserrín grueso común, las que son secadas en hornos rotativos para que no contengan más de 5% de humedad. Luego es introducida en los difusores colocados en serie, lo que constituye una "batería" (proceso en batería de Bergius) en el último de los cuales entra el ácido clorhídrico a 40 % y atraviesa toda la batería enriqueciendo su concentración de azúcar, y saliendo del último de los mismos un ácido de 33% de azúcar.

El ácido clorhídrico de la solución se recupera por evaporación al vacío.

Durante este proceso de sacarificación se produce una reversión de los azúcares formados, apareciendo dímeros, trímeros y hasta tetrameros de los mismos. Por lo tanto se efectúa un segundo tratamiento de hidrólisis, para proceder a la inversión de estos productos de reversión, el que se logra mediante un calentamiento de la solución mediante media hora a 120°C previa dilución de la misma y disminución de su concentración de ácido clorhídrico a 1-2 %.

En la fábrica de Rheinau se obtenían por este proceso y de cada 100 kilos de madera seca:

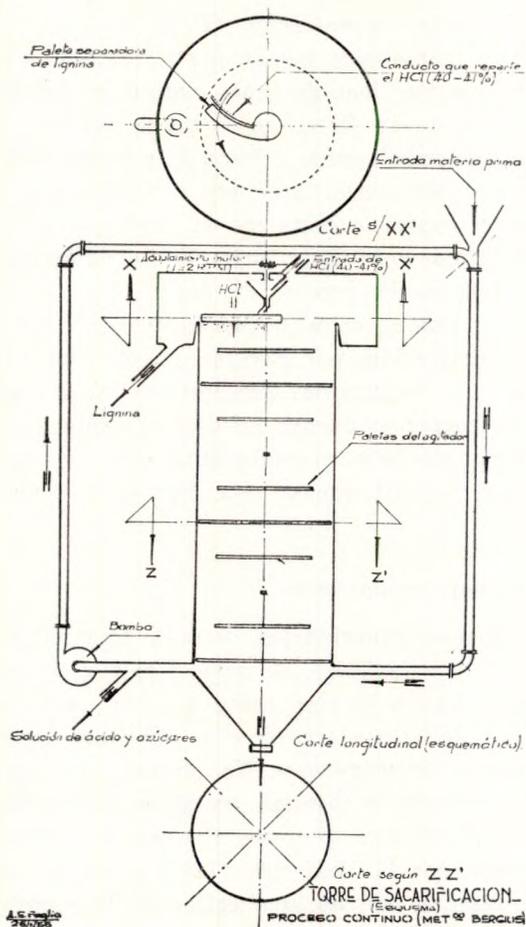
Alcohol etílico (100 %) .....	30-33 lts.
Azúcares totales .....	64-66 kg.
Azúcares fermentescibles .....	53-55 „
Lignina . . . . .	30-33 „
Furfural .....	4-5 „
Acido acético .....	3-4 „

Por último se citará el nuevo método de Bergius, denominado "proceso continuo" en el que el autor introduce importantes modificaciones a su proceso anterior de "baterías".

Este procedimiento continuo, había resuelto ya todos los problemas

concernientes a la faz de laboratorio y se hallaba parcialmente elaborado en escala semi-industrial cuando estalló la última guerra.

Su aplicación representa un mejoramiento considerable del procedimiento en "baterías", dado que reduce enormemente el volumen rela-



a. — Esquema del "proceso continuo de Bergius", según datos suministrados por los doctores Willi, Muhlhauser y Fritz Mutcheller, ex integrantes del equipo colaborador del Dr. Bergius.

tivo de reacción que utiliza éste, y disminuye las pérdidas de ácido clorhídrico.

Además durante este proceso no entra agua en ningún momento en el circuito, con lo que se evita los consiguientes gastos de energía nece-

sarios para la evaporación posterior de la misma para regenerar el ácido de 40 %.

## 2. — *Proceso continuo de Bergius y colaboradores.*

El principio del método se basa en que la madera flota en ácido clorhídrico de 40 % de concentración (P. E. = 1,2).

La madera es introducida por la parte inferior de una columna o torre de sacarificación llena de ácido clorhídrico, 40-41 %, pasando a través del mismo, hasta flotar en la parte superior, (la lignina), en cuyo lapso (aproximadamente 8 horas), la celulosa y hemicelulosas se hidrolizan progresivamente. A su vez el ácido nuevo, que pasa de arriba a abajo en contracorriente con la madera va enriqueciéndose en azúcares paulatinamente. Esta torre de sacarificación reemplaza a la batería de difusores del proceso discontinuo.

Junto a éstas existen otras pequeñas, pero no menos ingeniosas modificaciones, introducidas por Bergius en este "proceso continuo", que abren nuevas e importantes perspectivas en la industria de la sacarificación de materias primas celulósicas, dado que el costo del producto obtenido por este procedimiento sería de un 30 %, aproximadamente, inferior del que se obtendría por el proceso en "baterías".

## E. — OTROS AGENTES HIDROLÍTICOS.

El empleo de ácido fluorhídrico, de ácido bromhídrico, de mezclas de ácido clorhídrico y fosfórico, de ácido fórmico, de sustancias deshidratantes como cloruro de zinc junto a ácido clorhídrico, de ácido naftalensulfónico, de ácidos orgánicos y otros agentes, fueron estudiados por diversos investigadores. No obstante los rendimientos no pudieron ser aumentados y diversas tentativas realizadas para llevar a la faz industrial algunos procesos fracasaron. Entre ellos puede citarse la realizada por B. Helferich (12) con ácido fluorhídrico, como agente hidrolizante, que no tuvo éxito por lo complicado que resultaba resolver el problema del aparataje a emplear.

Hasta la fecha los investigadores han seguido realizando nuevos ensayos, variando las condiciones de los mismos y de las materias primas utilizadas.

En las obras bibliográficas que se mencionan a continuación, pueden hallarse datos sobre algunos de los trabajos antiguos y de los de reciente realización:

Ascarelly y colaboradores (1), Savard y Espil (25), Lathref y Dunning (16), Vivaldi (28), Saronio (24), Sahoaler (23), etc.

F. — CUADRO RESUMEN DE LOS PRODUCTOS OBTENIBLES POR LOS PROCESOS QUE HAN ALCANZADO MAYOR SIGNIFICACIÓN.

A continuación se resumen en el cuadro N<sup>o</sup> 1 los rendimientos de los productos obtenibles por los tres métodos de hidrólisis ácidas de materias primas celulósicas, que han alcanzado mayor significación en la industria o semi-industria:

CUADRO N.º 1

% DE MADERAS SECAS A 105 C.

PRODUCTOS	Bergius-Rheinau	Scholler-Tornesch	Giordani-Leoni (semi-indust.)
Azúcares totales.....	64 - 66 kg.	43 - 45 kg.	60 kg.
Azúcares fermentescibles.....	53 - 55 kg.	35 - 37 kg.	48 kg.
Alcohol etílico (100 %).....	30 - 33 lt.	22 - 24 lt.	30 lt.
Levadura seca.....	30 kg.	21 kg.	—
Glucosa.....	20 kg.	—	—
Furfural.....	4 - 5 kg.	4 - 6 kg.	2 kg.
Acido acético l.....	3 - 4 kg.	2 - 3 kg.	0,2 kg.
Lignina.....	30 - 33 kg.	30 - 32 kg.	30 kg.

CAPÍTULO III

MATERIA PRIMA EMPLEADA

La paja de trigo y los tallos de maíz, residuo de dos de los principales cultivos del país, fueron las materias primas elegidas para esta investigación.

A. — PROCEDENCIA DE LA MATERIA PRIMA.

La paja de trigo fue recolectada en el campo experimental de la cátedra de Agricultura Especial (I) de la Facultad de Agronomía y Veterinaria de Buenos Aires, y es un término medio de algunas de las variedades cultivadas en dicho campo para sus experiencias, cuya nómina es la siguiente: Sinval Ocho M.A. — Klein Aniversario — Buck Necochea — Benvenuto Inca.

Los tallos de maíz provienen del campo experimental del Instituto de Genética y Fitotecnia (II) de la misma Facultad, y se for-

I y II. — Deseo agradecer a los señores profesores, Ingenieros Agrónomos Pablo C. Bascialli y José M. Andrés, directores de los respectivos institutos mencionados anteriormente, por haberme facilitado el material que fue utilizado como materia prima en este trabajo de investigación.

mó juntando partes iguales de las variedades Colorado Klein y Colorado Manfredi.

#### B. — COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA MATERIA PRIMA.

Puede decirse, que la composición química de las distintas variedades de paja de trigo y de tallos de maíz existentes en el país cuando se refiere a sus contenidos de celulosa, hemicelulosa y lignina, varía dentro de límites muy estrechos.

El análisis de las materias primas utilizadas en esta investigación se resumen en el Cuadro N° 2.

CUADRO N.º 2  
% SOBRE SUSTANCIA SECA A 105° C.

	Paja de Trigo	Tallos de maíz
Celulosa .....	36.12	35,34
Pentosanos .....	29.93	28,35
Lignina .....	20.00	19,62
Proteína bruta .....	2.00	3,20
Extracto etéreo .....	1.87	2,02
Cenizas .....	9.87	8,77
Sílice .....	8.00	5,22

#### 1. — *Métodos analíticos utilizados.*

La determinación de la celulosa se efectuó utilizando el método de Norman y Jenkin (19) extractado de Wise (31).

Los pentosanos se evaluaron siguiendo el método de Powel y Withtaker (21) modificado por Kullgren y Tyden (15), extractados de Dorée (8).

La proteína bruta, por cálculo sobre el valor del nitrógeno obtenido por el método Kjeldahl.

Los valores de lignina provienen de los datos obtenidos en los residuos de las sacarificaciones (lignina bruta) previa deducción de las cenizas halladas en la misma.

Las determinaciones de cenizas, sílices y extracto etéreo, se practicaron siguiendo las técnicas comunes y conocidas para sus análisis.

#### C. — COMPORTAMIENTO DE LOS PRINCIPALES COMPONENTES DE LA MATERIA PRIMA EN LA SACARIFICACIÓN.

Puede decirse, en términos generales que los principales constituyentes químico-orgánicos de las partes maderificadas de los vegetales son: la celulosa, las hemicelulosas y la lignina.

Estos tres componentes que reunidos forman aproximadamente más del 85 % del total de la sustancia seca de dichas partes de los vegetales, desempeñan la parte activa, en los ensayos de sacarificación efectuados en el presente trabajo.

Junto a ellos se encuentran compuestos orgánicos en escasa proporción e importancia, tales como grasas, resinas, ceras, aceites volátiles, fitosteroles, taninos, pectinas, ácidos urónicos, sustancias colorantes, etc.

También se hallan presentes, en cantidades pequeñas combinaciones inorgánicas que desempeñan una acción cualitativa preponderante en el ciclo biológico del vegetal, pero que al igual que las anteriores no cumplen una actuación destacada en el proceso de sacarificación, por lo que no han sido encaradas en este estudio.

*Hidrólisis ácida o Sacarificación:* La sacarificación o hidrólisis ácida es un proceso de demolición o partición hidrolítica de las moléculas de los hidratos de carbono existentes en las partes maderificadas de los vegetales, los que por su acción de ácidos incorporan moléculas de agua en su estructura dando lugar a la formación de azúcares normalmente monómeros, obteniéndose al mismo tiempo un residuo que es la lignina.

El ácido utilizado en el proceso cumple una acción catalítica o sea actúa por presencia, ya que no interviene en la reacción química, facilitando únicamente la entrada de moléculas de agua, en la estructura de los polisacáridos presentes en los vegetales, mediante la escisión de sus moléculas.

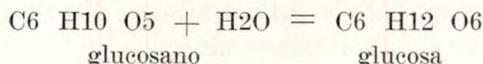
### 1. — *Celulosa.*

La celulosa es un residuo estable y fibroso de las plantas, que se comporta siempre como una unidad química definida, aunque sea obtenida de distintas especies vegetales.

Los estudios roentgenográficos han demostrado que su estructura es de naturaleza cristalina mientras que los análisis químicos revelan que se trata de un polímero natural, cuyo material de construcción molecular está constituido solamente por unidades de anhidro-glucosa.

Estos anhidridos de la glucosa, de fórmula  $C_6 H_{10} O_5$ , reciben el nombre de glucosanos, cuando la pérdida de agua ha modificado su grupo aldehído, como ocurre en este caso. Además estos glucosanos se hallan agrupados en cadenas llamadas glucosídicas.

Se explica así cómo de la hidrólisis total de la celulosa se obtiene siempre como única azúcar la glucosa.



## 2. — *Hemicelulosa.*

Las hemicelulosas son polisáridos naturales que sirven como hidratos de carbono de reserva o sustancia de sostén en los vegetales. Son polisacáridos solubles en álcali e hidrolisables por ácidos diluídos.

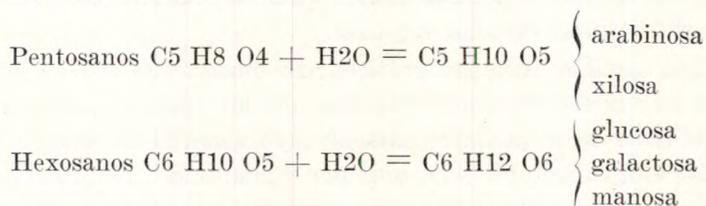
Se ha comprobado que se trata de un compuesto que se manifiesta con diferente identidad química en las distintas especies vegetales. Sus propiedades físicas y composición química no se hallan aún bien definidas.

Su cuerpo elemental, lo forman diversos exosanos de fórmula C6 H10 O5, y pentosanos, de fórmula C5 H8 O4. Los exosanos están constituidos por glucosanos, galactanos y mananos, los que por hidrólisis dan glucosa, galactosa y manosa, respectivamente, agregando algunos autores la presencia de fructosa.

Los pentosanos están formados por xilanos y arabanos que por hidrólisis dan, respectivamente, xilosa y arabinosa.

Según Dorée (8) la función de reserva de las hemicelulosas se cumple en los granos y las semillas, y en ese caso las exosas forman los productos principales de la hidrólisis. La función de sostén se cumple en las pajas, maderas, envoltura de los frutos y semillas, etc., y en ese caso dan por hidrólisis sobre todo pentosas, entre las que predomina la xilosa y en menor proporción la arabinosa.

Posteriormente se comprobó que junto a las pentosas y exosas provenientes de la hidrólisis de las hemicelulosas, existen cantidades variables de ácidos urónicos y metilpentosas. En las pajas éstos componentes de las hemicelulosas son muy escasos por lo que prácticamente no influyen en forma apreciable en su determinación.



## 3. — *Lignina.*

Según Bergius, la sustancia que queda como residuo, luego de haber sido extraídos los azúcares obtenidos en el proceso de sacarificación es

la lignina. En este trabajo se denominará a este residuo como "lignina bruta", pues contiene un alto porcentaje de cenizas, constituídas casi exclusivamente por sílice, el que debe deducirse del valor anterior para obtener el porcentaje exacto de "lignina pura" presente en las materias primas utilizadas en el mismo.

Su homogeneidad química no ha sido posible aún comprobarla en las distintas especies vegetales.

Cross y Bevan (7) llegan a la conclusión que la lignina se encuentra combinada químicamente con la celulosa, siendo su función principal el dar rigidez y resistencia a la pared celular de las plantas.

Por último, puede señalarse, de acuerdo a las manifestaciones hechas por Willstatter y Zechmeister (30) que en el proceso de sacarificación de materias celulósicas, no se ha logrado aún tener una idea clara de lo que sucede en diversas fases del mismo dado que todavía se hallan sin conocer los componentes del producto natural.

#### CAPÍTULO IV

##### TÉCNICA OPERATORIA

###### A — PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN DE ÁCIDO CLORHÍDRICO DE 40 % DE CONCENTRACIÓN.

El método Bergius utilizado en esta investigación para la sacarificación de las materias primas elegidas, requiere el empleo de HCl de 40 % de concentración. Como para conseguir esta droga en el comercio, surgen una serie de dificultades, se procedió a prepararla en el laboratorio utilizando una fuente generadora de gas HCl de 100 % de concentración, el que se hace burbujear en una solución de HCl de 37 %, la que va enriqueciendo paulatinamente su concentración hasta llegar al 40 %, que es la deseada. La fuente generadora de gas HCl de 100 % se logró haciendo reaccionar ácido sulfúrico con cloruro de sodio.

###### B — PREPARACIÓN DE LA MATERIA PRIMA.

La materia prima fue convenientemente troceada, oscilando entre 1 y 2 cm. el tamaño de los trozos, luego de lo cual fue colocado a estufa a 105° C para su secado. Cuando se considera que se ha eliminado toda la humedad de la misma se coloca en un desecador para que se enfríe conservándose así hasta el momento de ser pesada.

###### C — PROCESOS DE HIDRÓLISIS ÁCIDA O SACARIFICACIÓN DE LAS MATERIAS PRIMAS.

Se pesan rápidamente 20 grs. de la materia prima secada a 105° C, y se colocan en una botella de boca ancha de un litro, con tapa de vidrio

esmerilada o de goma, y se agrega una cantidad adecuada de HCl al 40 - 41 %.

Se ensayaron las cantidades de HCl 40 - 41 % que mejor se adaptaban para c/u. de las materias primas empleadas, encontrándose que una relación paja: ácido de 1:10 era la más adecuada para paja de trigo y de 1:12,5 para los tallos de maíz.

En la industria esta relación puede ser disminuída sin que los rendimientos se reduzcan pues los recipientes de reacción pueden adaptarse mejor que los que se usaron en el laboratorio dado que la acción de contracorriente que cumple el ácido en los difusores, es mucho más efectiva.

Una vez puesta en contacto la paja con el ácido, se lleva a una agitadora de vaivén que realiza 120 carreras por minuto, para favorecer la velocidad de difusión y por lo tanto de la sacarificación.

Se ensayaron distintos tiempos de sacarificación, que permitieron observar el momento en que se alcanzan los rendimientos máximos.

Así se efectuaron determinaciones con 1 - 2 - 3 - 4 - 5 y 8 horas de agitación.

Transcurrido el tiempo elegido para una sacarificación, el material tratado con el ácido se diluye con agua al doble de su volumen y se filtra al vacío sobre un embudo Büchner con papel de filtro previamente tarado. Se lava con agua destilada caliente hasta que desaparezca la reacción ácida, pues ensayos cualitativos demostraron que una vez eliminada ésta, no pasa más azúcar en los líquidos de lavado.

En el embudo Büchner, sobre el papel de filtro, queda la lignina, pasando los azúcares obtenidos por la hidrólisis ácida de la celulosa y hemicelulosa, a los líquidos que filtran al kitasato colocado en la parte inferior.

Estos líquidos de lavado se juntan y se transvasan cuantitativamente a un matraz aforado.

Hay que destacar que en todos los tratamientos efectuados con los tallos de maíz, se tropezó con un inconveniente, que no se había hallado en los ensayos realizados con la paja de trigo. Durante la filtración se observó que se formaba en el embudo Büchner una suspensión gelatinosa en estado casi coloidal, que dificultaba enormemente la filtración. Además, una vez terminada ésta, la lignina quedaba muy oscura, reteniendo cantidades regulares de azúcares que eran muy difícil de extraer por lavados repetidos.

Este inconveniente se solucionó de la manera siguiente: Una vez pasado todo el líquido y el material de la botella, y efectuado uno o

dos lavados con poca agua, se retiró el papel de filtro del embudo Büchner con el material que contenía, transvasando este último, con la ayuda de una piceta con agua caliente, a un vaso de precipitación. Con el agregado de una cantidad adecuada de agua destilada, el material se calentó a ebullición hasta observarse que se rompía ese estado coloidal existente. Luego se filtró en caliente sobre un nuevo papel de filtro tarado, y se lavó con agua destilada caliente hasta eliminación de reacción ácida, agregándose los líquidos de lavados a los filtrados en primer término. Se observó que la filtración se efectuaba rápidamente pues no se formaba la suspensión gelatinosa antedicha, y que la lignina obtenida presentaba un color más claro que la obtenida sin este calentamiento, no reteniendo más azúcar.

La solución azucarada, obtenida de esta manera, se colocó en un matraz aforado y se llevó a volumen con agua destilada.

Esta solución que llamaremos "solución de sacarificación" contiene varios tipos de azúcares en su mayoría en forma monómera, pero por procesos de reversión a agregación de sus moléculas se forman también dímeros, trímeros y hasta tetrámeros de las mismas.

La determinación de los azúcares presentes en esta solución de sacarificación se realizará en dos fases:

En la primera fase se determinan los azúcares reductores que se encuentran en la solución de sacarificación, o sea, que se dosan a los azúcares monómeros existentes en la misma y no los dímeros, trímeros y tetrámeros formados por los procesos de reversión.

Esta determinación se denominará "azúcares reductores sin inversión" (s/i).

En la segunda fase, se realiza en la solución de sacarificación un proceso previo de inversión con HCl diluido y los azúcares reductores que luego se valoran corresponden a los azúcares monómeros dosados en la primera fase, más los provenientes del desdoblamiento de los dímeros, trímeros y tetrámeros que han sido llevados a monómeros por el proceso de inversión antedicho.

El resultado de esta segunda determinación expresa los azúcares totales presentes en la solución de sacarificación y se denominará "azúcares reductores totales con inversión" (c/i).

Restando de los azúcares reductores totales con inversión, el resultado de los azúcares reductores sin inversión, se obtiene el valor de los azúcares dímeros, trímeros y tetrámeros presentes en la solución de sacarificación.

## 1. — ANÁLISIS DE LA SOLUCIÓN DE SACARIFICACIÓN.

a — *Determinación de azúcares reductores sin inversión.*

Se dosó primeramente el porcentaje de azúcares monómeros presentes utilizando para ello sus propiedades reductoras dado que los azúcares polímeros no lo son. Con esa finalidad se utilizó el reactivo de Fehling, valorándose por el método volumétrico de Bertrand el óxido de cobre reducido por dichos azúcares.

Cada sacarificación se efectuó por duplicado efectuándose dos determinaciones en cada uno de ellos. Los resultados obtenidos se resumen en el cuadro N° 3.

Aunque los valores aumentan progresivamente con el tiempo de contacto no se consideró necesario ensayar con más horas dado que luego del proceso de inversión de los azúcares polímeros, se comprobó que ya se había llegado al máximo de azúcares reductores totales.

b — *Determinación de azúcares reductores totales con inversión.*

Los azúcares polímeros presentes se llevaron a monómeros realizándose para ello una inversión o hidrólisis simple con HCl diluido. Dicha hidrólisis se efectuó hirviendo con refrigerante de reflujo durante una hora, la solución de sacarificación previa corrección de la concentración

CUADRO N.º 3

AZUCARES REDUCTORES SIN INVERSION EXPRESADOS EN % DE GLUCOSA SOBRE SUSTANCIA SECA A 105° C.

Horas de sacarificación	Paja de trigo	Tallos de maíz
1	32,99	29,32
2	39,10	36,57
3	51,76	45,50
4	54,81	50,80
5	56,76	53,75
8	61,79	57,58

del HCl al 4 %. Hubo entonces que dosar las concentraciones de todas las soluciones de sacarificación que se obtenían, lo que se realizó con solución valorada de HO Na. Para los ensayos efectuados, con paja de trigo las concentraciones de la solución de sacarificación oscilaba entre 4.8 y 5.1 % de HCl y para los tallos de maíz entre 6 y 6.3 de HCl.

Una vez efectuada la inversión de los azúcares polímeros, se dosó

en dicha solución invertida, por el mismo método utilizado anteriormente, los azúcares reductores de esa solución.

Los resultados obtenidos se detallan en el cuadro N° 4.

CUADRO N.º 4

AZUCARES REDUCTORES TOTALES CON INVERSION EXPRESADOS EN  
% DE GLUCOSA SOBRE SUSTANCIA SECA A 105° C.

Horas de sacarificación	Paja de trigo	Tallos de maíz
1	41,52	36,85
2	59,89	48,00
3	<u>66,86</u>	60,03
4	66,66	<u>64,90</u>
5	66,53	<u>64,88</u>
8	66,28	64,32

Se observa que con tres horas de ataque, en la paja de trigo, y con cuatro horas en los tallos de maíz, se alcanza el máximo de azúcares reductores totales. Luego comienza una destrucción de los mismos motivada por un contacto excesivo con el ácido concentrado, la que continúa gradualmente con el transcurso del tiempo.

Una vez alcanzado en cada materia prima el valor máximo de azúcares reductores totales con inversión, se procedió a comprobar si dicho valor provenía de una hidrólisis total de los hidratos de carbono presentes en las mismas.

Para ello se tomó el residuo de la sacarificación (lignina bruta) correspondiente a la obtención de dicho valor máximo y se procedió a tratarlo con nuevas cantidades de HCl 40 - 41 %.

En la solución obtenida por este tratamiento se buscó la presencia de azúcares reductores, con resultados negativos, lo que certifica que el valor máximo mencionado anteriormente proviene de una sacarificación total de la materia prima empleada y que su residuo (lignina bruta) no contiene resto alguno de sustancias hidrocarbonadas.

Es evidente que al expresar los resultados de azúcares reductores totales con inversión en glucosa se cometa un pequeño error, dado que existen en la solución de sacarificación invertida, además de dicho azúcar que proviene casi exclusivamente de la hidrólisis de la celulosa, pentosas (xilosa y arabinosa), y exosas provenientes de la hidrólisis de las hemicelulosas.

Ya se dijo anteriormente, que en las gramíneas las hemicelulosas están constituidas casi exclusivamente por pentosanos, en los que

predominan los xilanos sobre los arabanos. Se halla también un porcentaje muy escaso de glucosanos, no existiendo prácticamente galactanos y mananos.

Por lo tanto al efectuar posteriormente la determinación de pentosas en la solución de sacarificación y calcular sus resultados en xilosa, se anula prácticamente en gran parte, el pequeño error que se menciona anteriormente, ya que estos valores pueden restarse de los valores de azúcares reductores totales con inversión, obteniéndose así el valor de glucosa presente en dicha solución.

Se procedió entonces a determinar las personas existentes en la solución de sacarificación.

*c — Determinación de pentosas:*

Se efectuó por el mismo método utilizado para la evaluación de pentosanos en los análisis de las materias primas, o sea por el método de Powel y Wittaker modificado por Kullgren y Tyden.

Para ello se realizó previamente la corrección de la concentración de ácido clorhídrico de c/u. de las soluciones de sacarificación, pues el método de destilación exige una concentración de 13.15 % en ácido clorhídrico.

Se efectuaron dos determinaciones en c/u. de los duplicados llevados para cada sacarificación, y los resultados obtenidos se detallan en el cuadro N° 5.

CUADRO N.º 5

PENTOSAS CALCULADAS COMO XILOSA Y EXPRESADAS EN % SOBRE SUBSTANCIA SECA A 105° C.

Horas de sacarificación	Paja de trigo	Tallos de maíz
1	26,77	26,84
2	27,69	28,32
3	30,78	28,64
4	29,12	29,23
5	28,23	28,04
8	27,94	27,73

El valor máximo de pentosas, se alcanza con tres horas de sacarificación para la paja de trigo y con cuatro horas para los tallos de maíz, tiempos éstos que coinciden con el de los valores máximos obtenidos en las determinaciones de azúcares reductores totales. No obstante, se observa que ya con una hora de ataque, los resultados de pentosas se hallan bastante próximos a sus valores máximos.

No ocurre lo mismo en las determinaciones de azúcares reductores totales, porque en ellas, junto con las pentosas y exosas (provenientes de la hidrólisis de las hemicelulosas) se dosa aproximadamente un 50% de azúcar proveniente de la hidrólisis de la célula.

Este componente de la materia prima, es el que ofrece mayor resistencia a su partición hidrolítica, presentando por lo tanto, en un principio, una velocidad de sacarificación inferior al de las hemicelulosas. Se explica así como los valores de azúcares reductores totales obtenidos con una hora de ataque, están muy por debajo de los guarismos máximos alcanzados en dichas determinaciones.

A continuación se detallan en el cuadro N<sup>o</sup> 6 los valores de pentosanos y furfural equivalentes a los % de pentosas (xilosa) expresados anteriormente.

CUADRO N.º 6

CALCULO DE LOS VALORES DE PENTOSANOS Y FURFURAL EQUIVALENTES A LOS % DE XILOSA

Horas de sacari- ficación	Paja de trigo			Tallos de maíz		
	Xilosa %	Pento- sanos %	Furfural %	Kilosa %	Pento- sanos %	Furfural %
1	26,77	25,83	15,11	26,84	25,70	14,09
2	27,69	26,71	15,63	28,32	27,33	15,99
3	30,78	29,70	17,38	28,64	27,63	16,17
4	29,12	28,10	16,44	29,23	28,20	16,50
5	28,23	27,24	15,94	28,04	27,06	15,83
8	27,94	26,96	15,77	27,73	26,77	15,65

Puede observarse que los valores máximos de pentosanos alcanzados en la paja de trigo (29,70 %) y en los tallos de maíz (28,20 %) son un poco más bajos que los obtenidos por el análisis directo de las materias primas (paja de trigo 29,23 % y tallos de maíz 29,30 %).

Esta pequeña disminución es motivada por la destrucción de las pentosas al estar en contacto con el ácido clorhídrico, de alta concentración, utilizado en las sacarificaciones, lo que se corrobora con la decreción que se observa en dichos valores una vez alcanzado el máximo, y a medida que aumenta el tiempo de contacto de la hidrólisis.

## 2. — DOSAJE DE LA LIGNINA.

El residuo que queda en el papel de filtro, cuando se filtra la solución de sacarificación se dosa como lignina bruta, secándolo a estufa a 105° C, previa deducción del peso del papel de filtro utilizado.

Los resultados obtenidos figuran en el cuadro N<sup>o</sup> 7.

El resultado obtenido con 3 horas de sacarificación, en la paja de trigo es el que se debe tomar como verdadero valor de "lignina bruta",

CUADRO N.º 7

«LIGNINA BRUTA» EXPRESADA EN % DE SUBSTANCIA SECA  
A 105° C.

Horas de sacarificación	Paja de trigo	Tallos de maíz
1	51,04	51,63
2	30,84	39,60
3	27,57	27,45
4	27,46	25,67
5	27,38	25,45
8	27,07	25,10

dado que con ese tiempo de contacto se ha alcanzado el máximo porcentaje de azúcares totales con inversión, con lo que se deduce que la celulosa se ha sacarificado totalmente. Los valores obtenidos con menor tiempo de sacarificación pueden considerarse como "residuos ligno-celulósicos", mientras que los provenientes de un mayor tiempo de contacto, se ven afectados probablemente, por solubilizaciones parciales de la lignina y por productos de destrucción o descomposición de los azúcares presentes, motivados por un contacto excesivo de los mismos, con el ácido concentrado.

Para los tallos de maíz pueden aplicarse los mismos conceptos anteriores, tomándose como verdadero valor de "lignina bruta" el alcanzado con 4 horas de sacarificación.

a — *Análisis de la lignina bruta.*

Dado el alto contenido de cenizas y sílice, hallado en las dos materias utilizadas en este trabajo se determinó las cantidades de dichos elementos que han quedado en el residuo de la sacarificación (lignina bruta).

Con ese fin se tomó el residuo proveniente de 3 horas de sacarificación en la paja de trigo, y el de 4 horas de sacarificación en los tallos de maíz.

Los resultados obtenidos están expresados en el cuadro N.º 8.

CUADRO N.º 8

DETERMINACION DE CENIZAS Y SILICE EN LA «LIGNINA BRUTA»  
EXPRESADOS EN % DE DICHA SUSTANCIA SECA A 105° C.

Lignina bruta de: .....	Cenizas	Sílice
Paja de trigo .....	27,46	26,67
Tallos de maíz .....	23,57	22,68

Puede deducirse de los valores de este cuadro, que el residuo de la sacarificación (lignina bruta), contiene un porcentaje apreciable de cenizas, constituidas casi exclusivamente por sílice.

Aplicados estos porcentajes a los valores de "lignina bruta" (paja de trigo 27,57 % y tallos de maíz 25,67 %) obtenidos en las sacarificaciones, se obtienen equivalentes de dichos porcentajes sobre la materia prima cuyos datos expresados en % de sustancia seca a 105° C, son los consignados en el cuadro N° 9.

CUADRO N.º 9  
EN % DE SUSTANCIA SECA A 105° C.

	Paja de trigo		Tallos de maíz	
	Materia prima	Restante en la lignina bruta	Materia prima	Restante en la lignina bruta
Cenizas	10,52	7,57	8,77	6,05
Sílice	8,90	7,35	5,22	5,02

b — *Cálculo de la "lignina pura"*.

Deduciendo de la "lignina bruta", el valor del guarismo de cenizas restante en la misma se obtuvo el porcentaje de "lignina pura" existente en las materias primas. Los resultados figuran en el cuadro N° 10.

El valor de "lignina" que figura en el análisis de la materia prima (pág. 142) proviene del guarismo de "lignina pura" consignado en este cuadro.

CUADRO N  
EN % DE SUSTANCIA

	Paja de trigo	Tallos de maíz
Lignina bruta	27,57	25,67
Restos de cenizas en la lignina bruta	7,57	6,05
Lignina pura	20,00	19,62

c — *Resumen de los valores obtenidos.*

En el cuadro N° 11, figuran los valores obtenidos en las sacarificaciones efectuadas en las dos materias primas utilizadas en esta investigación.

d — *Curvas de sacarificación.*

En los gráficos que figuran a continuación se expresan en curvas, las variaciones de los valores de azúcares monómeros, azúcares totales, pentosas (xilosa) y lignina bruta, que figuran en el cuadro anterior,

CUADRO N.º 11

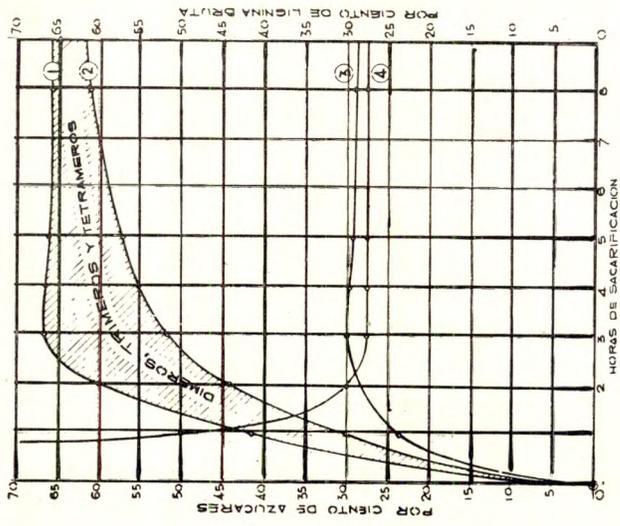
RESUMEN DE LOS VALORES OBTENIDOS EN LAS SACARIFICACIONES EFECTUADAS EN LAS DOS  
MATERIAS PRIMAS UTILIZADAS EN ESTA INVESTIGACION

Horas de Sacarificación	P A J A D E T R I G O					T A L L O S D E M A I Z						
	Azúcares s/i (%)	Azúcares totales c/i (%)	Pentosas (xilosa) %	Lignina bruta %	Azúcares s/i (%)	Azúcares totales c/i (%)	Pentosas (xilosa) %	Lignina bruta %	Azúcares s/i (%)	Azúcares totales c/i (%)	Pentosas (xilosa) %	Lignina bruta %
1	32.99	41.52	26.77	51.04	29.32	36.85	26.84	51.63	29.32	36.85	26.84	51.63
2	39.10	59.89	27.69	30.84	36.57	48.00	28.32	39.60	36.57	48.00	28.32	39.60
3	51.76	66.88	30.78	27.57	45.50	60.08	28.64	27.45	45.50	60.08	28.64	27.45
4	54.81	66.66	29.12	27.46	50.80	64.90	29.23	25.67	50.80	64.90	29.23	25.67
5	56.76	66.53	28.23	27.38	53.75	64.88	28.04	25.45	53.75	64.88	28.04	25.45
8	61.79	66.28	27.94	27.07	57.58	64.32	27.73	25.10	57.58	64.32	27.73	25.10

s/i = sin inversión y expresados en % de glucosa.  
c/i = con inversión y expresados en % de glucosa.

GRAFICO Nº 1

CURVAS DE SACARIFICACION EN FAJAS DE TRICO



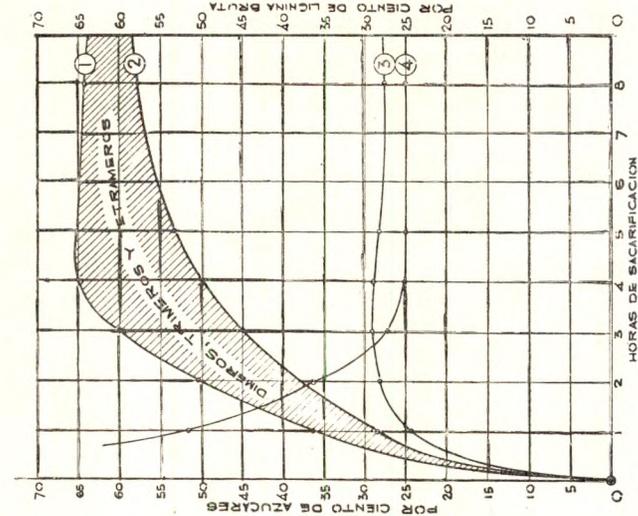
REFERENCIAS

- (1) AZÚCARES TOTALES, CON INVERSIÓN (C), EXPRESADOS EN CLUCOSA
- (2) AZÚCARES MONOMEROS, SIN INVERSIÓN (S) EXPRESADOS EN CLUCOSA
- (3) XILOSA
- (4) LIGNINA BRUTA

ESCALAS  
 Horas de sacarificación: 18mm/hora  
 Por ciento: 18mm/5%

GRAFICO Nº 2

CURVAS DE SACARIFICACION EN TALLOS DE MAIZ



REFERENCIAS

- (1) AZÚCARES TOTALES, CON INVERSIÓN (C), EXPRESADOS EN CLUCOSA
- (2) AZÚCARES MONOMEROS, SIN INVERSIÓN (S) EXPRESADOS EN CLUCOSA
- (3) XILOSA
- (4) LIGNINA BRUTA

ESCALAS  
 Horas de sacarificación: 18mm/hora  
 Por ciento: 18mm/5%

los que provienen de los distintos tiempos de contacto ensayados en las dos materias primas utilizadas en esta investigación.

## CAPÍTULO V

### APLICACIONES DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS Y DE SUS DERIVADOS PRINCIPALES

Los productos que pueden obtenerse de la sacarificación encarada en esta investigación y de sus derivados principales son los siguientes:

- A* — Alcohol etílico.
- B* — Furfural.
- C* — Glucosa pura cristalizada.
- D* — Levadura nutritiva y levadura prensada.
- E* — Lignina.
- F* — Otros productos secundarios.

#### *A* — Alcohol etílico.

Producto que se obtiene por fermentación de los azúcares presentes en la solución de sacarificación, previa neutralización de la misma.

Su aplicación como carburante en mezclas de alcohol absoluto y nafta, es posiblemente la que reviste mayor significación entre los productos que se obtienen en esta industria.

Los estudios realizados en el extranjero se reflejan en las diversas legislaciones existentes en algunos países, las que establecen el uso obligatorio del alcohol en las mezclas carburantes.

Así, en *Alemania*, por decreto se hizo obligatorio en el Monopolio del Reich (Año 1936), el uso del alcohol en mezclas con los carburantes, apareciendo los siguientes productos:

*Motorin*: 79 % de nafta, 10 % de benzol y 11 % de alcohol anhidro.

*Dinamin*: 50 % de nafta, 35 % de benzol y 3,5 % de alcohol anhidro.

*Essa*: 80 % de nafta, 20 % de alcohol anhidro.

*Monopolin*: 82 % de nafta, 18 % de alcohol anhidro.

*Elxin*: 58 % de nafta, 38 % de benzol (con 10 % de metanol) y 3,5 % de alcohol anhidro.

En *Austria*, el uso del alcohol como carburante fue hecho obligatorio por leyes, en el año 1934. El porcentaje de alcohol anhidro usado en las mezclas varió entre 20 y 40 %.

En *Francia*, por decreto del 14 de abril de 1936, se establece la obligatoriedad del uso del combustible mezcla, de hasta 25 % de alcohol anhidro.

En *Italia*, se establece en su plan cuatrimestral de 1935/38, el uso obligatorio de un combustible compuesto por 20 % de alcohol anhidro y 80 % de nafta.

En *Estonia, Letonia y Lituania*, se hace obligatorio el uso de un combustible mezcla, alcohol-nafta, en proporción de 20 a 50 % de alcohol.

En *Ecuador*, por ley del 6/12/1923, se establece la obligatoriedad del uso de un combustible compuesto por 20 % de alcohol y 80 % de nafta.

En *Brasil*, el 1/2/1931, dado los excedentes producidos en su industria azucarera, se establece por decreto el uso obligatorio de un carburante compuesto de 10 % de alcohol y 90 % de nafta.

En nuestro país puede citarse un estudio interesantísimo y muy completo realizado para la utilización del alcohol anhidro como carburante en mezclas con nafta, y efectuado con motivo de dictarse los decretos del P. E. Nros. 5128 del 27 de Mayo de 1938, 17.562 del 22 de Noviembre de 1938 y el 21.117 del 4 de Enero de 1939. Por estos decretos se crea una comisión especial para el estudio de la bondad de un procedimiento patentado y denominado "Crima" que utilizaba alcohol eterizado en mezcla con nafta, para ser usado en motores de automóviles y aviones.

La comisión especial estaba integrada por un miembro del Ministerio de Agricultura (Director General don Venancio Ruiz de Galarreta), uno por el Ministerio de Marina (Ing. Naval de 1ª don Carlos M. Gadda), uno por el Ministerio de Obras Públicas (Ing. don Alberto F. Taiana), uno por el Ministerio de Guerra (Mayor don Eloy Aguilera), uno por el Ministerio de Hacienda (Dr. Tomás J. Rumi), uno por la Dirección General de Yacimientos Petrolíferos Fiscales (Dr. Alberto Zanetta), uno por la Facultad de Agronomía y Veterinaria de Buenos Aires (Dr. Marcelo Conti), uno por la Facultad de Ciencias Exactas Físicas y Naturales (Ing. don Julio R. Castiñeiras) y uno por la Dirección Nacional de Vialidad (Ing. don Carlos J. Alonso), estando presidida por el señor Subsecretario de Agricultura don Julio César Urien.

Dicha comisión se abocó al estudio comparativo del carburante, mezcla de alcohol absoluto, nafta y de alcohol eterizado, nafta, arribando, según el boletín de informaciones petroleras, año 1940 (Nº 35) a las siguientes conclusiones:

El alcohol absoluto puede mezclarse en cualquiera proporción con la nafta.

El alcohol eterizado "Crima" puede mezclarse con la nafta, con un mínimo del 30 % solamente. Más de 30 % de alcohol absoluto o de alcohol eterizado "Crima" no es aconsejable, por la disminución apreciable del poder calorífico del carburante.

El carburante "Crima" presenta la siguiente composición:

Éter sulfúrico .....	23,0 % en volumen
Alcohol .....	73,9 " " "
Agua .....	3,1 " " "

El alcohol eterizado "Crima" no presenta técnica ni económicamente, en lo que respecta a potencia, consumo específico y demás características de aplicación en los automóviles, ventaja alguna sobre el alcohol absoluto.

Además la comisión destaca el hecho de que la industria de los motores a combustión interna se observa la tendencia a elevar el índice de compresión porque ello implica mejorar el rendimiento.

Este aumento del índice de compresión requiere un combustible de calidad especial que tenga un número de octanos elevado. Si el combustible no reúne estas condiciones, los motores sufren serios inconvenientes que influyen en su duración, eficiencia y regularidad de funcionamiento.

Entre estas deficiencias se resalta como más importante la que se produce en la combustión, conocida con el nombre de "detonancia".

El promedio del número de octanos de las naftas de nuestro país es de 65 octanos, mientras que la nafta normal que se expende en los EE.UU., tiene un número octánico mínimo de 70.

Las mezclas de alcohol absoluto aumenta la graduación octánica de una nafta en la siguiente forma:

<i>Mezcla</i>	<i>Aumento del número de octano</i>
10: 90	4.66
20: 80	9.33
30: 70	14.—

O sea, que mezclando 11 partes de alcohol absoluto con 89 partes de nafta de 65 octanos, puede elevarse dicha graduación a 70, que se considera como mínima para los motores modernos.

Se aconseja como la mezcla más conveniente para evitar mayores erogaciones al consumidor, la de 10 % de alcohol, y 90 % de nafta,

ya que no necesita ajuste del carburador ni adelanto de chispa y la del 20 % de alcohol y 80 % de nafta, cuando se realiza un previo adelanto del encendido.

También se estudió la conveniencia de agregar un testigo para contralorar la revivificación del alcohol, eligiéndose entre las distintas fórmulas oficiales aprobadas por el P.E.: la que utiliza el alcohol absoluto con 3 % de isopropanol.

Con posterioridad (1949), el Estado por intermedio de la Adm. General de Combustibles Vegetales y Derivados, del Ministerio de I. y C. (ENDE), realizó un concurso para adquirir e instalar en las zonas maiceras del país 5 grandes destilerías de alcohol anhidro para carburante con una producción de 50 millones de litros c/u., desconociendo las causas por la que dicho concurso no cristalizó.

Por otra parte, se autoriza (1949) la suma de 32 millones para obras de instalación y montaje de la Destilería Nacional de Alcohol anhidro en San Nicolás.

Todos estos antecedentes destacan en forma incuestionable la importancia de la disponibilidad de un producto tan noble como el alcohol etílico.

Sus otros usos en terapéutica médica, fabricación de licores, farmacopea, etc., son del conocimiento corriente, por lo que no se entrará en detalles.

### *B — Furfural.*

Producto obtenido a partir de las pentosas presentes en la solución de sacarificación.

Su importancia se destaca por las múltiples y valiosas aplicaciones a la que puede destinarse, señalándose a continuación las que revistan mayor significación para el país.

1º — Para purificación de aceites minerales. En los aceites usados como lubricantes en los automóviles, el agregado de furfural evita la formación de precipitados que dificultan la puesta en marcha en invierno, llegando hasta impedirla. En Agosto de 1954 ha sido inaugurada en el país, una planta purificadora de aceites lubricantes en base a furfural de una capacidad de producción de 20.000 a 30.000 toneladas anuales de lubricantes. El furfural requerido para la carga y reposición anual de la planta será importado, calculándose que el necesario para esta última oscilará alrededor de 60-80 Tn. anuales de furfural.

En los EE.UU. se utiliza con este objeto aceites llamados "Havoline" que son tratados con furfural (Guef Oil Corporation y Texas Corporation).

2º — Para la fabricación de materiales plásticos, dada la escasez de otras materias primas similares.

3º — En la elaboración de insecticidas y otros productos aplicables a la sanidad vegetal (Pat. Alem. N° 448.446, Fábrica de Productos Químicos, Stolzenberg-Hamburgo). (Pat. Alem. N° 406.838, Fábrica de Máquinas Humboldt-Berlin).

4º — Como solvente para resinas (producción de lacas) ceras (betunes), nitrocelulosa (detonantes).

5º — Para aumentar el número octánico de mezclas carburantes.

También suele utilizarse para recuperación de caucho usado, como acelerante para la vulcanización del caucho (Ind. Eng. Chem. T. 18, pag. 812, año 1926). (Jour, Soc. Chem. Ind. T. 40, pag. 242, año 1921).

#### *C — Glucosa pura cristalizada.*

Producto obtenido por cristalización de la glucosa formada en la solución de sacarificación y como consecuencia, casi exclusiva, de la hidrólisis de la celulosa.

Su aplicación es preferentemente en terapéutica médica, alimentación, confituras (impide la cristalización de la sacarosa en la fabricación de caramelos y bombones).

#### *D — Levadura.*

En ciertos casos en que la escasez de alimentos proteicos lo exigen, la solución de sacarificación previamente corregida en su pH y con el agregado de ciertas sales nutritivas que contienen P, K y N., es utilizada como medio para sembrar ciertas razas de levadura.

Estas alcanzan un gran desarrollo vegetativo, formando un substractus, que previamente secado en cilindros rotatorios, constituye un excelente alimento (Futterhefe o Good yeasts), para los animales, con un tenor de 50 % de proteínas y 5-10 % de humedad.

Las razas de levaduras, usadas para este fin es la torula utilis y torula mayor, que tiene la propiedad de asimilar las pentosas, juntamente con las exosas.

Utilizando otros tipos de levadura y efectuando el secado del substractum por prensado, se obtiene otro producto llamado levadura prensada y que es utilizada preferentemente en panadería para hornear, el que contiene un 75 % de humedad.

La levadura utilizada para este fin es del tipo de *sacharomyces cereviciae*, con la que no se pueden aprovechar las pentosas, pues se desarrolla solamente a expensas de las exosas.

Juntamente con la levadura prensada se obtiene siempre un porcentaje apreciable de alcohol que depende del proceso utilizado.

Otro producto que se puede obtener es una especie de extracto de carne, que la industria alemana lo denomina como productos "Maggi". Se prepara prensando el substractum de torula utilis, el que es sometido a un calentamiento bajo presión con HCl concentrado comercial y a 130°-150°C, luego de lo cual se neutraliza la acidez con CO<sub>3</sub>Na y se concentra hasta consistencia conveniente.

#### *E. — Lignina.*

Es el producto que se obtiene como residuo de la hidrólisis y previamente lavada y secada es usada como combustible para proporcionar parte de las exigencias térmicas del proceso. Su poder calorífico oscila entre 5.500 y 6.000 calorías, presentando la ventaja que se deja briquetar fácilmente sin el empleo de aglomerantes.

Por oxidación de la lignina puede obtenerse vainillina.

La lignina puede utilizarse también como base para la fabricación de plásticos en los que aparece combinada con el furfural.

Otros usos de la lignina son: para la preparación de polvos para estampas, para preparar ciertos explosivos especiales, como correctivo de algunos terrenos arcillosos, dado que forma parte del núcleo del humus y como agente decolorante de ciertas soluciones orgánicas.

Es posible realizar la destilación seca de la lignina y obtenerse 60 % de un fino y óptimo carbón junto a otros subproductos.

#### *F. — Otros productos secundarios.*

Durante la obtención de la glucosa pura cristalizada, puede obtenerse contemporáneamente y por cristalización fraccionada, la xilosa, azúcar proveniente de la hidrólisis de los pentosanos, de un poder edulcorante inferior al de la sacarosa. Se utiliza preferentemente en terapéutica médica para los diabéticos y en panaderías donde es mezclada en proporciones de 5-15 %, con la harina, lo que favorece el cocimiento del pan.

Además durante el proceso de cristilización de la glucosa quedan lejías residuales que contienen azúcares en cantidades que varían entre 10 y 18 kg por cada 100 kg de materia prima utilizada y que pueden ser destinadas para la obtención de alcohol tílico, levadura, o bien directamente para la alimentación animal.

## CAPÍTULO VI

CÁLCULO DE LOS RENDIMIENTOS QUE PODRÍAN OBTENERSE EN LA INDUSTRIA  
CON LA SACARIFICACIÓN DE LAS MATERIAS PRIMAS UTILIZADAS  
EN ESTA INVESTIGACIÓN

El estudio de los rendimientos de los productos obtenidos en un proceso de sacarificación industrial, de materias primas similares a las utilizadas en esta investigación, debe realizarse teniendo en cuenta que dicha sacarificación puede ser encarada en base a dos sistemas distintos de producción:

A — Sacarificación total con prehidrólisis.

B — Sacarificación total sin prehidrólisis.

## A. — SACARIFICACIÓN TOTAL CON PREHIDRÓLISIS.

Este tipo de sacarificación, se lleva a cabo en dos períodos. En el primer período, se realiza una hidrólisis previa o "prehidrólisis" del material, en la que se utiliza ácido clorhídrico de 1-2 % de concentración y 120-130°C de temperatura o ácido clorhídrico de 30-33% de concentración a temperatura ambiente. Sigue luego el segundo período o de "complemento de hidrólisis" en el que la celulosa, contenida en el residuo del tratamiento anterior, es hidrolizada con HO1 de 40-41 % de concentración a temperatura ambiente, completándose así la sacarificación total del material.

En el primer período de "prehidrólisis", se aíslan los azúcares provenientes de las hemicelulosas, lo que en principio facilita la obtención del furfural. Al mismo tiempo, ese tratamiento previo permite que, luego del segundo período de "complemento de hidrólisis", se pueda obtener una solución de glucosa más pura (libre de pentosas y de otras exosas), que cristaliza fácilmente con muy buenos rendimientos.

## B. — SACARIFICACIÓN TOTAL "SIN PREHIDRÓLISIS".

Como su nombre lo indica en este segundo sistema de producción la sacarificación se realiza sin prehidrólisis, efectuándose directamente en un solo ataque, con HCl de 40-41 % de concentración a temperatura ambiente en el que se hidrolizan todos los hidratos de carbono (hemicelulosas y celulosa) existentes en la materia prima utilizada.

En base a estos dos sistemas de producción, se realizaron a continuación los cálculos de los rendimientos industriales aproximados, de los productos más importantes que podrían obtenerse utilizando como materias primas, la paja de trigo y los tallos de maíz.

A. — SACARIFICACIÓN TOTAL CON PREHIDRÓLISIS.

1. — *Producción de levadura seca*

A partir de los azúcares provenientes de la hidrólisis de las hemicelulosas que se obtienen en el primer período de prehidrólisis.

a — *Paja de trigo.*

El valor máximo de pentosas (xilosa) obtenida en la paja de trigo fue de 30,78 %.

El rendimiento industrial de levadura seca se calcula aproximadamente en 45 % del peso del azúcar utilizado;

$$\frac{30,78 \times 45}{100} = 13,58 \%$$

o sea que de 100 kg de paja de trigo seca podrían obtenerse 13,58 kg de levadura seca utilizando solamente los azúcares (pentosas) obtenidos en la prehidrólisis (1er. período) (I).

b — *Tallos de maíz.*

El valor máximo de pentosas (xilosas) obtenido en tallos de maíz fue de 29,93 %.

Rendimiento industrial, calculado en 45 %.

$$\frac{29,93 \times 45}{100} = 13,46 \%$$

o sea que de 100 kg de tallos de maíz podrían obtenerse 13,46 kg. de levadura seca cuando se utilizan solamente los azúcares (pentosas) obtenidos en la prehidrólisis (1er. período) (II).

2. — *Producción de furfural*

La producción de furfural se realiza únicamente en base a la utilización de las pentosas hidrolizadas de las hemicelulosas.

(I y II) Las hemicelulosas de la paja de trigo y de los tallos de maíz están constituidas casi exclusivamente por pentosas.

a — *Paja de trigo:*

Rendimiento de pentosa = 30,78 % (xilosa).

El rendimiento industrial del furfural se calcula aproximadamente en un 30-40 % de las pentosas contenidas en la materia prima.

$$\frac{30,78 \times 35}{100} = 10,77 \%$$

o sea que de 100 kg. de paja de trigo seca podrían obtenerse 10,77 kg. de furfural.

b — *Tallos de maíz:*

Rendimiento en pentosa = 29,83 (xilosa).

Rendimiento industrial de furfural calculado 35 % de las pentosas.

$$\frac{29,83 \times 35}{100} = 10,47 \%$$

o sea que de 100 kg. de tallos de maíz seco pueden obtenerse 10,47 kg. de furfural.

3. — *Producción de glucosa pura cristalizada (con prehidrólisis)*

El cálculo se efectuará partiendo de los rendimientos máximos de azúcares totales, a los que se les deducirán las pentosas, para obtener el % de glucosa. Es evidente que al restar % de xilosa (pentosas) de % de glucosa (azúcares totales) se comete un pequeño error que no se tendrá en cuenta en esta faz teórica del cálculo.

a — *Paja de trigo:*

Azúcares reductores totales	= 66.86 % (glucosa)
Pentosas .....	= 30.78 % (xilosa)
	36.08 % (glucosa)

El rendimiento de glucosa pura cristalizada, en un proceso de sacarificación industrial que utiliza el sistema de producción con pre-

hidrólisis, oscila entre 70-80 % del valor de la glucosa contenida en la solución

$$\frac{36.08 \times 75}{100} = 27.60 \%$$

o sea que de 100 kg. de paja de trigo se podrían obtener 27,06 kg. de glucosa cristalizada.

b — *Tallos de maíz:*

Azúcares reductores totales	= 64.90 % (glucosa)
Pentosas .....	= 29.93 % (xilosa)
	35.67 % (glucosa)

Rendimiento industrial calculado en 75 %.

$$\frac{35.67 \times 75}{100} = 26.75 \%$$

o sea que de 100 kg. de tallos de maíz seco podrían obtenerse 26,75 kg. de glucosa pura cristalizada.

Las lejías residuales de esta cristalización tanto en la paja de trigo, como en los tallos de maíz contienen alrededor de 9 kg. de glucosa que pueden ser destinados a la producción de levadura seca o alcohol etílico.

#### 4. — *Producción de alcohol etílico (con prehidrólisis).*

La producción de alcohol etílico, obtenido por la fermentación de la glucosa, se calcula con un rendimiento industrial del 50 % aproximadamente del azúcar utilizado.

a — *Paja de trigo:*

Azúcares reductores totales	= 36.08 % (glucosa)
Pentosas .....	= 30.78 % (xilosa)
	36.08 % (glucosa)

Rendimiento calculado 50 %.

$$\frac{36.08 \times 50}{100} = 18.04 \%$$

o sea que de 100 kg. de paja de trigo seca podrían obtenerse 18.04 kg. de alcohol etílico, equivalente a 22.74 lts. de alcohol de 100° por fermentación de la glucosa obtenida por prehidrólisis.

b — *Tallos de maíz:*

Azúcares reductores totales ..	=	64.90 %	(glucosa)
Pentosas .....	=	29.93 %	(xilosa)
		<hr/>	
		35.67 %	(glucosa)

Con rendimiento industrial de 50 %

$$\frac{35.67 \times 50}{100} = 17.83 \%$$

o sea que de 100 kg. de tallos de maíz seco podrían obtenerse 17.83 kg. de alcohol etílico, equivalentes a 22.48 litros de alcohol de 100° por fermentación de la glucosa obtenida por prehidrólisis.

##### 5. — *Producción de lignina.*

Los rendimientos de lignina son, generalmente similares a los obtenidos en los ensayos de laboratorio, y su valor es denominado como lignina bruta por las cenizas que contiene en su residuo.

— Paja de trigo =	27,57 %
— Tallos de maíz =	25,67 %

O sea, que podrían obtenerse de 100 kgs. de paja de trigo seca 27,57 kgs. de lignina bruta y de 100 kgs. de tallos de maíz seco 25,67 kgs. de lignina bruta.

##### B. — SACARIFICACIÓN TOTAL SIN PREHIDRÓLISIS.

La única producción que ofrece variantes apreciables, en cuanto a los rendimientos que podrían obtenerse por este sistema en comparación con el anterior, es la de glucosa pura cristalizada.

Sus rendimientos obtenidos por el sistema “sin prehidrólisis” alcanzan solamente al 50 % de la glucosa contenida en la solución en comparación al 70 - 80 % que pueden alcanzarse con el sistema anterior “con prehidrólisis”.

La producción de furfural presenta algunas ventajas técnicas en el sistema “con prehidrólisis” sobre el de “sin prehidrólisis”, pero en los rendimientos industriales no se observan diferencias apreciables.

En la producción de levadura seca y alcohol etílico pueden ser obtenidos prácticamente los mismos rendimientos industriales, utilizando ambos sistemas de producción. Por lo tanto, para el cálculo de la producción de alcohol etílico, levadura seca y furfural por este sistema, pueden aplicarse los mismos valores que se hallaron en el sistema con prehidrólisis.

De ahí que en la industria de la sacarificación el sistema de producción más utilizado es el de "sin prehidrólisis", o sea, la sacarificación total y directa con HCl de 40 - 41 % a temperatura ambiente.

El empleo del sistema de producción "con prehidrólisis", se hallaría entonces reservado para aquellas ocasiones en que, las demandas o las necesidades del mercado, hiciesen que la glucosa pura cristalizada fuese el producto esencial de dicha producción.

Cabe señalarse, que en ciertos países europeos en los que no abundan los alimentos para el ganado, suelen destinarse, todos los azúcares obtenidos por hidrólisis en la industria de la sacarificación, a la producción de levadura seca, la que contiene aproximadamente un 50 % de proteína.

Solamente se realizan a continuación los cálculos de los rendimientos industriales que podrían obtenerse en la producción de glucosa pura cristalizada por el sistema "sin prehidrólisis" y el de la producción de levadura seca mediante la utilización de todos los azúcares obtenidos en la sacarificación total.

### 1. — Producción de glucosa pura cristalizada.

(sin prehidrólisis)

a — Paja de trigo:

Azúcares reductores totales = 66.86 % (glucosa)

Pentosas ..... = 30.78 % (xilosa)

---

36.08 % (glucosa)

Calculándose aproximadamente en 50 % de la glucosa de la solución, el rendimiento industrial de este sistema de producción:

$$\frac{36.08 \times 50}{100} = 18.04 \%$$

O sea, que por el sistema de sacarificación "sin prehidrólisis" podrían obtenerse de cada 100 kgs. de paja de trigo seco, solamente 18,04

kilogramos de glucosa pura cristalizada, cifra ésta apreciablemente inferior a los 27,06 kgs. calculados en base al sistema anterior “con prehidrólisis”.

b — *Tallos de maíz:*

Azúcares reductores totales	= 64.90 % (glucosa)
Pentosas .....	= 29.93 % (xilosa)
	35.67 % (glucosa)

Rendimiento industrial calculado en 50 %.

$$\frac{35.67 \times 50}{100} = 17.83 \%$$

O sea, que de 100 kgs. de tallos de maíz seco podrían obtenerse solamente 17,33 kgs. de glucosa pura cristalizada por este sistema “sin prehidrólisis”, en comparación con los 26,75 kgs. que se calcularon por el sistema anterior “con prehidrólisis”.

Debe señalarse que en las lejías residuales, de la obtención de glucosa pura cristalizada por este sistema “sin prehidrólisis”, queda un porcentaje mayor (18 kgs.) de glucosa en solución, que en el sistema anterior (9 kgs.) lo que permitiría obtener un aumento del rendimiento de alcohol etílico de acuerdo a la utilización que se les dé a dichas lejías.

1. — *Producción de levadura seca mediante la utilización de todos los azúcares obtenidos en la sacarificación.* (sin prehidrólisis).

a — *Paja de trigo:*

Azúcares reductores totales	= 66.86 % (glucosa)
-----------------------------	---------------------

El rendimiento industrial calculado aproximadamente para la producción de levadura seca fue de 45 % de los azúcares utilizados:

$$\frac{66.86 \times 45}{100} = 30.08 \%$$

O sea, que por aprovechamiento integral de los azúcares obtenidos en la sacarificación de 100 kgs. de paja de trigo seca, podrían obtenerse 30,08 kgs. de levadura seca.

CUADRO N.º 12

RENDIMIENTOS QUE PODRIAN SER OBTENIDOS EN LA INDUSTRIA, POR LA SACARIFICACION TOTAL DE  
100 KG. DE MATERIA PRIMA SECA A 105° C.

(METODO BERGIUS)

MATERIAS PRIMAS	Alcohol etilico Lts.	Levadura seca		Furfural Kg.	Glucosa pura cristalizada/		Lignina bruta Kg.
		( ) Kg.	( ) Kg.		Con prehidrólisis ( ) Kg.	Sin prehidrólisis ( ) Kg.	
Paja de trigo . . . . .	22.74	30.08	13.58	10.77	27.06	18.04	27.57
Tallos de maíz . . . . .	22.48	29.20	13.46	10.47	26.75	17.83	25.67

‘ Por aprovechamiento integral de los azúcares totales producidos por sacari-ficación.  
’ Por aprovechamiento de las pentosas.

’ Las leñas residuales contienen aproximadamente 9 kg. de glucosa cada una y de las que se podrían obtener 5,6 lts. de alcohol etílico o 4 kg. de levadura seca.

Sus leñas residuales contienen aproximadamente 18 kg. de glucosa c/u. y de las que se podrían obtener 11,35 lts. de alcohol etílico o 8,1 kg. de levadura seca.

b — *Tallos de maíz:*

Azúcares reductores totales = 64.90 % (glucosa)

Rendimiento industrial calculado: 45 %

$$\frac{64.90 \times 45}{100} = 29.20 \%$$

O sea, que la producción de levadura seca por aprovechamiento integral de los azúcares producidos por la hidrólisis total de 100 kgs. de tallos de maíz seco es de 29,20 kgs.

En el cuadro N<sup>o</sup> 12 se resumen los resultados de los rendimientos que podrían obtenerse en la industria de la sacarificación de las materias primas utilizadas en esta investigación:

#### CONCLUSIONES

Se ha reemplazado la materia prima (madera) utilizada por Bergius en su método de sacarificación, por la paja de trigo, y los tallos de maíz, estudiándose el comportamiento de las mismas y llegándose a las siguientes conclusiones:

- 1 — Que los rendimientos obtenidos en azúcares totales, pentosas y lignina de las dos materias primas utilizadas en esta investigación, son bastantes similares entre sí, siendo levemente inferior en los tallos de maíz.
- 2 — Que los litros de alcohol etílico 100 % que podrían obtenerse en la industria con la paja de trigo y los tallos de maíz, 22,7 y 22,4, respectivamente, son inferiores a los que se obtienen con madera de coníferas (30 litros).
- 3 — Que no obstante esos rendimientos en alcohol etílico, inferiores al obtenido con madera de coníferas por Bergius, pueden considerarse que son bastante buenos, dado que prácticamente igualan a los rendimientos obtenidos con maderas de coníferas por el método Scholler Tornesch.
- 4 — Que los rendimientos de furfural que podrían obtenerse en la industria, con paja de trigo (10,7 %) y tallos de maíz (10,4 %) son superiores a los obtenidos con madera de coníferas (4 %), colocándolas entre las materias primas que proporcionan los más altos rendimientos de este producto.
- 5 — Que de levadura nutritiva podrían obtenerse prácticamente los mismos rendimientos con paja de trigo y tallos de maíz que con maderas de coníferas.

- 6 — Que los rendimientos en lignina, 27,5 % para la paja de trigo y 25,6 % para los tallos de maíz, son algo más bajos que el de la madera de coníferas, 30 %.
- 7 — Que en la lignina obtenida de las dos materias primas utilizadas en esta investigación, queda una cantidad de cenizas muy elevada, 6 - 7 %, en comparación con el 0,9 % que restan en la lignina de coníferas, las que se encuentran constituídas casi exclusivamente por sílice.
- 8 — Que esa cantidad de cenizas merma la calidad de la lignina, en las diversas utilizaciones a que se le destina.
- 9 — Que la producción de glucosa, pura cristalizada (sin prehidrólisis) con paja de trigo (18 %) y con tallos de maíz (17,8 %) es un poco inferior a la que se obtiene con maderas de coníferas (20 por ciento).
- 10 — Queda demostrada la bondad técnica de la faz de laboratorio, en la utilización de la paja de trigo y de los tallos de maíz en la industria de la sacarificación, pudiendo manifestarse también que los rendimientos industriales obtenidos por cálculo podrían ser considerados altamente satisfactorios.

#### RESUMEN

Se ha extraído de la Quimurgia Agraria un tema más, que ha llevado a la realización del presente trabajo de investigación denominado "Obtención de azúcares por hidrólisis ácida (sacarificación) de subproductos agrarios".

Las materias primas elegidas fueron, la paja de trigo y los tallos de maíz, de las que se han enumerado los diversos usos a los que son destinadas en la actualidad en nuestro país.

Luego se ha efectuado un resumen cronológico de las investigaciones más importantes realizadas en hidrólisis ácida de materias primas celulósicas. Se llegó así hasta aquellas más destacadas, que han sido llevadas a la faz de semi-industria o industria, las que fueron descritas en sus operaciones básicas. Se presenta un esquema de la parte fundamental (torre de sacarificación) del nuevo proceso "continuo" de sacarificación de Bergius.

Las dos materias primas utilizadas fueron analizadas previamente determinándose los porcentajes de los elementos más importantes para la investigación a realizar, describiéndose luego el comportamiento de las mismas durante el proceso de sacarificación.

Luego se eligió como método de hidrólisis ácida al proceso Bergius

con solución de HCl 40 - 41 % a temperatura ambiente. Se describieron las técnicas operatorias, utilizadas para la preparación de dicha solución, para la preparación de la materia prima y para la sacarificación propiamente dicha.

Se ensayaron las cantidades de HCl 40 - 41 % que mejor se adaptaban para c/u. de las materias primas utilizadas y luego se probaron distintos tiempos de sacarificación para encontrar aquél que correspondiera a la obtención de los rendimientos máximos. Así se efectuaron ensayos con 1 - 2 - 3 - 4 - 5 y 8 horas de ataque efectuándose luego en la solución de sacarificación obtenida en cada uno de ellos, determinaciones de azúcares totales con inversión, de azúcares sin inversión, de pentosanos y de lignina.

Con los valores obtenidos, se confeccionaron cuadros y las curvas de sacarificación de cada una de las materias primas utilizadas.

En la lignina obtenida fueron determinados los contenidos de ceniza y de sílice para realizar los cálculos de la lignina pura contenida en la materia prima.

Se describen luego las aplicaciones de los productos obtenidos y de sus derivados principales haciendo resaltar la importancia de cada uno de ellos.

Por último, se efectuó un cálculo de los rendimientos de los principales productos que podrían obtenerse en la industria, con las dos materias primas utilizadas en esta investigación.

#### S U M M A R Y

##### *Obtention of sugars by means of acid hidrolisys (Saccharification of vegetable subproducts)*

Through the Bergius tests, there has been studied the obtention of sugars by acid hidrolisys from wheat stalks and corn stubble, trying different times of saccharification to find out the one that gives the maximum yield, applicable to its possible industrial utilization.

By previous superficial description of the more important investigations realized in acid hidrolisys of cellulosic prime materials, those utilized in the present work have been analyzed.

Tables and curves with the results discovered are enclosed, and the foremost applications of products obtained in the hidrolisys are detailed, carrying out at last an approximate estimate of the yields which could be obtained in the industry of saccharification of prime materials employed in the present work.

## AGRADECIMIENTO

El autor se complace en dejar constancia de su agradecimiento al Profesor Titular y Director del Instituto de Química Agrícola de la Facultad de Agronomía y Veterinaria de la Universidad de Buenos Aires, Ingeniero Agrónomo Emilio F. Paulsen, por su contribución en la elección del tema, y por las eficaces directivas y sugerencias impartidas durante el desarrollo de esta investigación.

Asimismo, a las autoridades de Combustibles Vegetales y Derivados (E.N.D.E.) por haberle permitido efectuar los ensayos de sacarificación en sus laboratorios del Departamento de Investigaciones y a los doctores Willi Muhlhäuser y Fritz Mutscheller, ex integrantes del equipo colaborador del Profesor Doctor Friedrich Bergius y asesores de la referida Empresa, por los valiosos informes técnicos, aportados espontáneamente durante el transcurso de la investigación.

Mi agradecimiento se hace extensible también al Profesor Ing. Agr. A. E. Foglia, quien ha interpretado con fidelidad y fineza las curvas, dibujo y esquemas que figuran en el presente trabajo.

## BIBLIOGRAFÍA

1. ASCARELLI, E. y colaboradores, *Il legno quale fonte di carbonio*, Nápoli, 1948.
2. BUCHAMP, A., a. a. D. *Vgl. anch. pelouze, M. F.*, C. R. Acad. Sci. Paris, 48, (1859) 327 (según Hagglund).
- 3 y 21. BERGIUS, F., *Die Herstellung von Zucker aus Holz und ähnlichen Naturstoffen*. V. A. G., Leipzig, 1931; *Conversion of wood to carbohydrates and problems in the industrial uses of concentrated hydrochloric acid*. Ind. Eng. Chem. 29, 247 (1937); Note sul proceso Bergius. Rheinlan per l'hidrolisis del legno; La Chimica, 1939, N° 3, pág. 186.
4. BOLETÍN DE INFORMACIONES PETROLERAS, *El carburante nacional* (1940), Buenos Aires.
5. BRANCONNOT, H., *Vezuckerung der Zellulose und des Holzes*, 265 (según Hagglund); Ann. Chim. Phys. 52, 290, (2), (1833).
6. CLASSEN, A. *DEP.* 118.540, 118.542 - 44 (1899) (según Hagglund).
7. CROSS, C. F. BEVAN, E. J., and BEADLE, C., *Cellulose an outline of the chemistry of the structural elements of plants, with references to their natural history and industrial use*, p. 89, London, Longmans, Green and Co., (1903).
8. DORÉE, CH., *Les méthodes de la chimie de la cellulose*, París, 1949.
9. EWEN, M. F., and TOMLINSON, G. H., *American Pat.* 763472; Chem. Ztg. 23 (1909) 659 (según Hagglund).
10. GIORDANI, M., *La Chimica e L'Industria XXI*, N° 5, 17, 265 (1939).
11. HAGGLUND, E., *Holzchemie*, Leipzig, 1939.
12. HELFERICH B., und BOTTFER, St., *Losung von cellulose in fluor., masserstoff 81*.
13. HEUSER, E., *Cellulosechem.* 1 (1920) 41 (según Hagglund)
14. KRESSMANN, F. W. *J. Ind. Engng. Chem.*, 6 (1914) 625; 7 (1915) 920 (según Hagglund).
15. KULLGREN ET TYDEN, H., *Ingenionvetenshas Akad, Handinger*, N° 94, Stockholm, 1929 (según Dorée).
16. LATHREEP, E. C. y DUNNING, J. W., *The saccharification of agricultural residues. A. combinuos process*. Ind. and Engng. Chem. 37, 24 (1945).

17. MORERA, V., *Fuentes insospechadas de riqueza nacional*, Quimurgia. Conferencia pronunciada el 18/VIII/945.
18. MEUNIER, S., *Comp. Rend. Cong. Comb. liq.* 642 (1922).
19. NORMAN, A. G., and JENKIS, S. H., *Biochem. J.*, 27, 818 (1939) (según Wise).
20. PAULSEN, E. F., *El plan económico 1952 y el aprovechamiento integral de sub-productos agropecuarios*. Conferencia pronunciada en Octubre de 1952.
21. POWELL, W. J., and WHYTTAKER, H. J., *The determination of pentosans in wood cellulose*, *J. Soc. Chem. ind.* 43, 35 T (1924).
22. PRESCOTT y DUNN, *Industrial Microbiology*, pág. 56.
23. SAHOVALER, I., *Estudio de la hidrólisis sulfúrica de maderas argentinas*. Tesis N° 574, Fac. C. Exactas Bs. As. (1948).
24. SARONIO, P., *Un nuevo metodo per l'utilizzazione chimica del legno*. *La Chimica*, 1939, N° 3, pág. 206.
25. SAVARD, J. y ESPIL, L., *Hydrolyse par percolation sulfurique de quelque bois tropicaux*. 1951.
26. SCHOLLER, H., *Kinetik der verzuckerung der Cellulose mit verdünnten Säuren 83* (según Hagglund); *Chim. Ind. Agr. Biol.*, 15, 195 (1939); *La saccharificazione del legno mediante acido diluido sotto pressione*. *La Chimica*, 1939, N° 3, pág. 194.
27. SIMONSEN, E., *Z. a. angew. chem.* 11 (1898) 195, 219, 962, 1007 (según Hagglund).
28. VIVALDI, F., *Il proceso Giordani-Leoni per la fabbricazione dell' alcole dal legno*.
29. VOERKELINS, G. A., *Wbl, Papierfabrikat*, 42, (1911), 852 (según Hagglund).
30. WILLSTATTER, H. y ZECHMEISTER, L., *Ber. dtsh. chem. ges.* 46 (1913) 2401 (según Hagglund).
31. WISE LOUS, E., *Wood Chemistry*, 589, 619 (1946).