
Contribución al estudio del esparto español

POR

A. SOLER Y G. GUZMAN

Catedrático y Profesor Adjunto de la Facultad
de Ciencias

Desde hace ya algún tiempo venimos dedicados, al estudio del esparto español bajo dos principales aspectos, uno de ellos pudiéramos decir, científico, y otro puramente técnico. Se nos presentó un problema altamente sugestivo, cual era el de mejorar muchas de las aplicaciones del esparto, y por otro lado, el buscarle otros nuevos usos, es decir, revalorizar esta producción tan típicamente española.

Nuestros estudios, que actualmente seguimos con todo ahinco, han abarcado a la parte mecánica, en cuanto a resistencia de fibra se refiere, pero especialmente a la parte química, ya que por un lado hemos realizado numerosos análisis que nos permiten fijar la composición de la fibra española con más seguridad que los datos dispersos en la bibliografía, escasos y discordantes a la vez. Podemos además dar otros datos no encontrados. También hemos intentado un estudio detenido de los métodos de enriado y ennoblecimiento químico de la fibra. Además de la obtención de celulosa, que hemos estudiado a fondo, vislumbramos también otras aplicaciones para el esparto, que actualmente tenemos en estudio.

Nuestro trabajo irá alternado de datos bibliográficos y experimentales, para poder ir comparando resultados. Naturalmente, en otros datos no podremos comparar por no existir en la bibliografía, o al menos ignorar nosotros su existencia.

Haremos primero una breve introducción, considerando al esparto



en cuanto especie botánica, seguida de algunos datos agrícolas y económicos, que de antemano demuestren la importancia que para nuestra nación, tendría un aprovechamiento integral del esparto. Seguiremos con lo que podríamos llamar química del esparto, en cuyo capítulo incluiremos lo referente al estudio de sus constituyentes y al análisis de muestras, pasando luego a un nuevo capítulo, que abarcaría la tecnología actual de esta especie vegetal, es decir, su aprovechamiento industrial, después de transformada. Un nuevo apartado nos permitirá hablar de algunas posibilidades que vemos para el incremento de su consumo, con beneficio para la nación. Y por último lo trataremos como fibra propiamente dicha, capaz de ser hilada, estudiando su resistencia mecánica, en comparación con muestras que han sido sometidas a procesos de ennoblecimiento, por otros y por nosotros, con objeto de hacer palpable la dificultad que esto encierra, no obstante, creemos que todos los investigadores que en la actualidad laboran en este campo, no deben cejar en su esfuerzo, ya que de conseguirse la fibra resistente que anhelamos, se habría resuelto un problema muy discutido, y de gran importancia, para la economía española.

I

CARACTERISTICAS BOTANICAS Y AGRICOLAS

El esparto (*Stipa tenacissima*, L.) o (*Macrochloae tenacissima*, Kunth) pertenece al orden de las glumiflorales, familia de las gramináceas, tribu agrostídeas, subtribu estipeas. Presenta panoja contraída, glumilla externa bífida, con arista en la escotadura, hoja muy fuerte, larga y arrollada, que puede alcanzar un metro de altura, y por lo demás conserva las características del género *Stipa*, que comprende más de 100 especies de los trópicos y zonas templadas. Muy relacionado con el esparto está el albardín (*Lygeum Spartium*, L.), que vive entre él y es susceptible de análogas aplicaciones, aun cuando la calidad es inferior en alto grado. El albardín es también una graminácea, pero de la tribu de las oríceas.

El esparto es planta vivaz provista de rizomas, que constituye cepa, que al principio es compacta, pero luego queda en forma de corona por muerte de las raíces centrales. Posee hojas filiformes, cuya altura alcanza hasta un metro y su anchura de 1'5 a 4 mms. cuando están verdes y abiertas, pero cuando los jugos que contienen se evaporan, estas hojas se secan y arrollan por el envés, uniéndose sus bordes, tomando el aspecto cilíndrico con que se encuentran en el comercio. Al conjunto de panoja y caña suele denominarse atochón. La caña, que recuerda al junco, no es lisa, sino que aparece con una vellosidad que le hace áspera al tacto. La floración de esta planta se verifica en abril o mayo, según el clima, la maduración en mayo o junio y la diseminación inmediatamente que madura el fruto. La semilla germina en el otoño siguiente a la maduración, pero puede guardarse durante un año en habitación adecuada y conserva el poder germinativo. Más frecuente es la reproducción por



plantación, y toda atocha retoña lozana, cuando después de arrancar sus hojas se queman las viejas.

La planta joven es muy delicada en el primero y segundo año, siendo muy sensible a la acción de los fríos intensos y de las heladas, por lo que debe resguardarse. El crecimiento es muy lento en el primer año, en el segundo se distingue bien la planta y en el tercero se inicia rápidamente su crecimiento, pudiendo utilizarse su hoja al cabo del quinto año; el proceso se adelanta si el cultivo se hiciese en macetas, de manera que en tres años podría cosecharse algún esparto fino y corto.

El esparto necesita luz abundante, la sombra le perjudica notablemente. Se encuentra en toda clase de terrenos, aunque sean areniscos, pedregosos y poco profundos; prefiere los calizos yesosos, y se da mal en los que domina mucho la arcilla. Es planta que no exige suelos profundos y vegeta lo mismo en los muy sustanciosos, que en los pobres, si bien como es natural, se da mejor en aquéllos. Vive en los suelos esteparios caracterizados por la absoluta carencia de mantillo, gran proporción de cal y de sales magnéticas, sódicas o potásicas, presencia constante de cloruro sódico y humedad muy escasa. El esparto se cría en climas duros, de inviernos fríos y veranos ardientes, gran sequedad atmosférica y escasas lluvias; la proximidad de las costas parece favorecer su calidad y se le encuentra hasta 1.000 metros de altura.

La zona del esparto se extiende desde el centro de España e Italia, hasta el norte de Africa, en Marruecos, Argelia, Túnez y Tripolitania, llegando los espartizales hasta cerca del desierto, y en altitud, como antes se ha dicho, desde el nivel del mar hasta cerca de 1.000 metros sobre el mismo.

EL ESPARTO EN EL CAMPO ESPAÑOL

Es sin duda, España, la patria de esta especie, y son muchos los datos históricos, geográficos y literarios que lo atestiguan.

Así, en el año 29 antes de J.C. escribía STRABÓN en su *Geographika*, refiriéndose a España: «De las tierras del interior, unas son buenas; otras no producen sino esparto, el junco palestine de menor utilidad, por lo que a esta llanura se le llama corrientemente Ioukarion Pedión».

POMPONIO MELA, en su *Situ Orbis*, del siglo I después de J.C., dice:



«Las abejas hacen cera con las flores de las plantas, excepto algunas; es erróneo exceptuar también al esparto, pues en Hispania hay muchas mieles que proceden de espartizales y tienen el gusto de esta planta», y en otra parte indica: «El esparto, cuyo aprovechamiento se inició muchos siglos después del lino, no se comenzó a usar hasta la guerra que los púnicos llevaron primeramente a Hispania. Trátase de una hierba que crece espontáneamente y que no puede sembrarse; una especie de junco, propio de terrenos áridos. En Africa se produce esparto pequeño y sin ninguna utilidad. En la España Citerior se encuentra en una zona de la Carthaginiense, y no en toda, sino sólo en parte, donde lo hace inclusive en las montañas. Los campesinos confeccionan de él sus lechos, su fuego, sus antorchas y sus calzados; sus pastores hacen sus vestidos».

Y así podríamos seguir indicando referencias a la planta española, que denotan el grado de importancia que siempre tuvo en nuestra patria su cultivo, por algo le llamaron los latinos «Campus spartarius» y Strabón el «Spartarium Pedión».

Actualmente, nuestra patria sigue produciendo esparto en abundancia. Son zonas productoras, de esparto y albardín, las provincias de Almería, Alicante, Albacete, Castellón, Córdoba, Cuenca, Ciudad Real, Granada, Guadalajara, Huesca, Jaén, Lérida, Madrid, Murcia, Málaga, Teruel, Toledo, Valencia y Zaragoza. A continuación reproducimos una tabla comparativa de producciones y extensiones dedicadas al cultivo de esparto y albarín, según los datos recogidos por el Servicio del Esparto, hasta el 30 de junio de 1948 (1).

(1) *El esparto y su economía*.—Ministerios de Industria y Comercio, y Agricultura.—Servicio del Esparto, 1950.



PRODUCCION DE ESPARTO Y ALBARDIN POR PROVINCIAS Y HECTAREAS DE ESTE CULTIVO EN LAS MISMAS

<i>Provincia</i>	<i>Esparto</i>		<i>Albardín</i>		<i>TOTALES</i>	
	<i>Has.</i>	<i>Kgs.</i>	<i>Has.</i>	<i>Kgs.</i>	<i>Has.</i>	<i>Kgs.</i>
Murcia . . .	177.368	39.315.355	3.918	791.950	181.286	40.107.305
Albacete. .	186.525	33.721.128	201	38.080	186.726	33.759.208
Granada . .	109.269	23.056.777	26	7.225	109.295	23.064.002
Almería . .	72.216	18.060.578	1.189	382.445	73.405	18.443.023
Jaén. . . .	22.483	3.198.685	—	—	22.483	3.198.685
Toledo . . .	9.435	1.893.970	915	588.000	10.350	2.481.970
Zaragoza . .	—	—	22.112	9.155.000	22.112	9.155.000
Madrid . . .	8.483	1.737.709	180	81.000	8.663	1.818.709
Alicante . .	11.740	1.231.038	45	17.700	11.785	1.248.738
Valencia . .	6.614	1.369.005	—	—	6.614	1.369.005
Huesca . . .	—	—	2.616	1.100.973	2.616	1.100.973
Málaga . . .	19.518	956.379	—	—	19.518	956.379
Cuenca . . .	2.109	207.302	—	—	2.109	207.302
Teruel . . .	—	—	1.000	381.615	1.000	381.615
Guadalajara	400	80.890	—	—	400	80.890
Lérida . . .	—	—	45	21.500	45	21.500
C. Real. . .	85	11.000	—	—	85	11.000
Córdoba . .	64	6.677	—	—	64	6.677
Castellón . .	25	5.000	—	—	25	5.000
<i>Totales . .</i>	<i>626.334</i>	<i>124.851.493</i>	<i>32.247</i>	<i>12.565.488</i>	<i>658.581</i>	<i>137.416.981</i>

Respecto al cultivo en España, es de indicar que no ha habido inclinación a la creación artificial de espartizales, pues ni en épocas de máxima exportación, ni últimamente, a pesar del elevado precio alcanza-



do, hubo tendencia a la extensión de los cotos esparteros, si acaso sólo se dedicaron los propietarios, a repoblar rodales existentes. La causa está en la dificultad para proporcionarse la semilla precisa, en buenas condiciones de germinación, y en la excesiva sensibilidad de las plantitas jóvenes a los agentes atmosféricos, que hacen muy problemático el resultado de la siembra.

Pero un buen resultado paga con creces el riesgo, pues un espartizal artificial puede llegar a producir el doble que uno natural, ya que el empleo de semillas seleccionadas, nos permite tener plantas de mejores características. También se ha ensayado la plantación previa en semilleros y el posterior trasplante.

En general, los espartizales españoles son poco cuidados, sobre todo en tiempos de baja, si acaso, sólo se sigue la práctica árabe de quemar las atochas viejas, con lo que se consigue una regeneración de la planta; en realidad se produce un cierto retraso en su crecimiento, si bien esto lleva aparejado una recuperación de reservas por parte de la tierra, unas procedentes de la atmósfera y otras de la potasa originada en la combustión. Alguna vez, en Murcia, se hace la operación que llaman de «quitar las viejas», que consiste en despojar a la planta de todos los raigones viejos y enfermizos que se encuentran. De no practicar estas operaciones las hojas secas y raigones entran en putrefacción, perjudicando a las plantas extraordinariamente. También es necesaria, al menos cada cuatro o cinco años, el limpiar el atochar de otras plantas que le invaden con facilidad (tomillo, romero y cardos, especialmente).

La recogida de la planta sólo debe hacerse una vez al año, aunque algunos, los menos, opinan que deberían hacerse dos o más recolecciones, atendiendo a las diferentes clases de hojas. Los espartizales del litoral, están listos para la recogida, de septiembre a enero, y los del interior de agosto a noviembre. El arranque debe hacerse en tiempo seco, cuando el terreno no esté reblandecido, haciéndose la operación con ayuda de la «arrancadera» o «agarradera», que consiste en un trozo de hierro o palo cilíndrico de unos 20 centímetros de largo y uno de diámetro, que atado diestramente a la muñeca del obrero y arrollada algo la mata, con facilidad arranca. Repitiendo esta operación, cuando el manajo alcanza unos cinco centímetros de diámetro, se deja en el suelo. Cada tres manajos forman una manada y cada doce de éstos, un haz. Cada tres haces, una carga, que pesa 12 kilos aproximadamente, después de seco.



II

Ya hemos planteado el aspecto agrícola económico del esparto español y ahora debemos ya entrar en la parte puramente química, y algo en la técnica, aspectos que en verdad, constituyen el objeto de nuestro trabajo, pues si nos hemos permitido hablar de las cuestiones anteriores, es sólo para llevar, al ánimo de los no familiarizados con esta especie española, algunas de sus características, así como algunos detalles sobre la distribución en España y condiciones exigidas para su cultivo.

Después de haber visto la abundancia en nuestra patria de esta planta, aun a pesar de lo poco que se le cuida, es fácil comprender la importancia que tiene el que se dediquen algunos estudios, para ayudarle a desenvolverse, recabando para él nuevas aplicaciones, pero de tal manera que los beneficios sean simultáneos para el vendedor y comprador, beneficios que redundarían en provecho de la Nación.

CONSTITUYENTES QUIMICOS DEL ESPARTO

Estudiaremos, aunque sólo sea de pasada, las sustancias que intervienen en la composición de nuestra fibra, sin perjuicio de que algunas de ellas que puedan sernos de interés, sean posteriormente estudiadas con más detalle, ya por su aspecto teórico o por su aspecto técnico. En cuanto a los constituyentes no hay desavenencias graves, salvo errores de nomenclatura, o de ligera omisión, como en el caso del análisis dado por MÜLLER, sobre esparto español y africano, en el que utiliza el término «materias pécticas» para designar la lignina, y omite la presencia de sus-



tancias protéicas, circunstancia no muy justificada. De mayor importancia son las grandes divergencias observadas para los datos cuantitativos, recogidos de los diferentes autores, que nos han llevado a la necesidad de elaborarnos por nosotros mismos, una tabla de composición que al menos nos fuera de utilidad en nuestro trabajo.

En primer lugar, haremos mención de que con arreglo a la clasificación de FREMY (1. lignocelulosa, 2. pectocelulosa, 3. mucocelulosa, y 4. adipocelulosa y cuticelulosa), el esparto se incluye entre las típicas lignocelulosas, de manera que serán componentes esenciales, la celulosa y la lignina. Además, añadiremos las llamadas hemicelulosas, las grasas y ceras, y sustancias minerales, debiendo incluir sustancias de naturaleza proteica y el agua, que de manera natural impregna la fibra.

Celulosas y hemicelulosas.—En general las fibras y pajas de cereales tienen una composición relativamente sencilla, conteniendo de 50 a 65 % de celulosa alfa, y cerca de un 20 % de lignina. La relación celulosa-lignina, es constante para cada especie, y en el caso del esparto, esta relación es muy semejante a la del yute, como se ve en la siguiente tabla

<i>Lignocelulosa</i>	<i>Celulosa %</i>	<i>Lignina %</i>	<i>Hemicelulosas %</i>
Yute	65	19-20	15
Cáñamo de Manila.	65	14	20
Esparto Graso	65	20	18
Paja centeno (Normandía).	55	19'5	32
Paja avena	53	18'5	32

El contenido en celulosa puede determinarse por el procedimiento de Cross y Bevan que da una celulosa poco degradada, que arrastra junto a la alfa, las llamadas hemicelulosas, es decir, que nunca es del orden de pureza, de la celulosa de algodón normal, pues sólo contiene de 80 a 85 % de celulosa alfa (resistente a la sosa del 17'5 % en peso) y aún esta alfa, no es del todo idéntica a la del algodón, pues siempre da una cierta proporción de furfural, correspondiente a la presencia de pentosanas, principales componentes de las hemicelulosas de esparto. Así, una celulosa de esparto (2), obtenida por la acción de sosa al 3 %, dió 12'5 % de furfural. El contenido en celulosa alfa fué de 84 %, y aun ésta, producía el 4 % de su peso, de furfural. También nosotros, hemos determinado el

(2) C. F. CROSS y E. J. BEVAN, *Chem. Soc. Trans.* (1918), 113, 182.



furfural producido, tanto sobre fibra, como sobre celulosa obtenida de ella, y así hemos podido expresar el contenido real en pentosanas, puesto que las hemicelulosas del esparto obedecen a esta naturaleza, y no a la de poliurónidos, como en otros materiales.

Las pentosanas de la celulosa de esparto están en forma de una arabo-xilana (3) (alrededor del 20 %), asociada con un 80 % de celulosa idéntica, químicamente, a la del algodón. IRVINE y HIRST (4) defienden la idea de que la unión celulosa-xilana es a manera de una disolución sólida, desechando la opinión de un complejo celulosa-xilana, ya que nunca consiguieron por acetólisis de la celulosa, ningún disacárido que llevara un resto de xilosa.

La identidad con la celulosa normal, de la celulosa alfa o celulosa libre de pentosanas, aislada de las plantas, ha sido materia de frecuentes experimentos (5). Los trabajos de IRVINE, HESS y otros, bajo el punto de vista químico, y de HERZOG, MARK y otros, por el método de rayos X, tienden a demostrar que toda las celulosas son estructuralmente idénticas, pero difieren en la reactividad y en las propiedades físicas. La celulosa está integrada por cadenas de anhidroglucosa, unidas eslabón a eslabón por valencias principales y lateralmente por valencias secundarias; la longitud de cadena varía con las condiciones de crecimiento de la planta, y las de aislamiento. La de longitud más corta es la más reactiva o «degradada», por el gran número de oxhidrilos finales. Puesto que un eslabón de anhidroxilosa, sólo difiere de uno de anhidroglucosa, en la longitud, la celulosa de madera por ejemplo, debe considerarse como una cadena de celulosa normal en la que un cierto número de restos de glucosa, ha sido sustituido, por eslabones de xilosa. Al ser estos separados, se debilita la estructura, con pérdida de fortaleza e incremento en la reactividad.

IRVINE y HIRST, examinaron una celulosa de esparto preparada por digestión de la fibra, con hidróxido sódico a baja presión. Se obtenía una celulosa, que para muchos usos se comporta como sustancia homogénea, si bien contiene pentosanas, que pueden ser eliminadas totalmente por tratamientos repetidos con disoluciones alcalinas, quedando por fin un 80 % de celulosa, tipo hexosa. Según esto la celulosa de esparto debe ser o una mezcla de polisacáridos integrados por hexosas o por pentosas, o bien un polisacárido mixto, en que las unidades de hexosa y pentosa estuvieran condensadas juntas.

HAWORTH, HIRST y otros (6), utilizan para su estudio una celulosa que

(3) W. N. HAWORTH, E. L. HIRST y otros: *Chem. Soc. Trans.* (1934), 1917.

(4) J. C. IRVINE y E. L. HIRST: *Chem. Soc. Trans.* (1924), 125, 17.

(5) J. C. IRVINE y E. L. HIRST y otros: *Chem. Soc. Trans.* (1924), 1739.

(6) W. N. HAWORTH, E. L. HIRST y otros: *J. Chem. Soc.* (1929), 1739, (1931), 2850.



daba un 12 % de furfural, correspondiente al 18'5 % de pentosanas, componentes que separaba por extracción con solución hirviendo de hidróxido sódico. Examinaron así tres productos distintos:

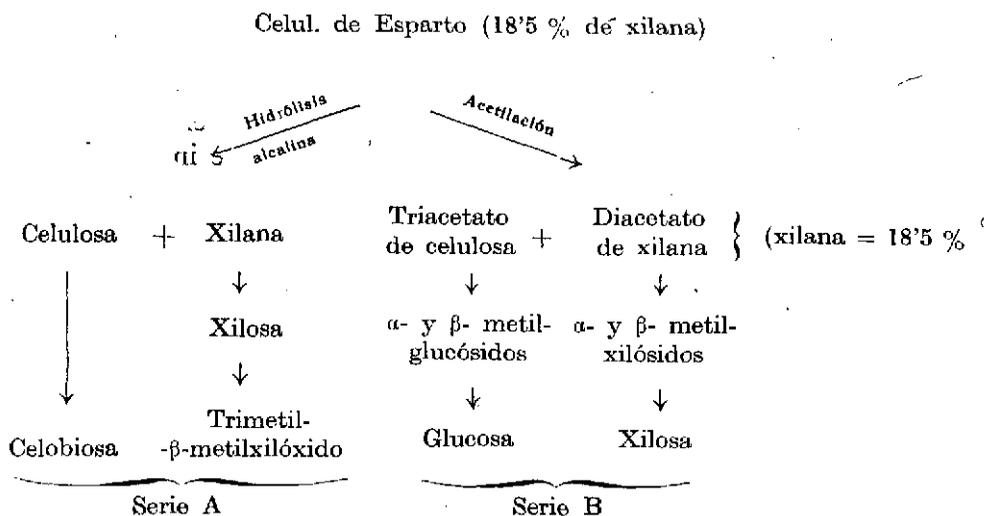
- a) Celulosa de esparto, y purificada de lignina.
- b) Pentosanas extraídas.
- c) Celulosa restante, libre de pentosanas.

El producto b) resultó ser una xilana y el producto c) fué convertido en celobiosa y en 2-3-6 trimetilglucosa, como corresponde a un producto idéntico químicamente, a celulosa de algodón.

La fracción a) fué acetilada y obtuvieron así, sin pérdida de pentosanas, un producto formado de triacetato de hexosa, y diacetato de pentosa, de manera cuantitativa. Con ácido clorhídrico en alcohol metílico, obtuvieron metilglucósido y metilxilósido, de los que puede obtenerse una mezcla de 84 % de glucosa y 16 % de xilosa.

Esta razón de 4 : 1, no obstante, es variable, y la proporción de xilana puede oscilar desde un 20 % hacia abajo, lo que equivale a decir que la celulosa es una mezcla, o más problemente una disolución sólida de hexosana y pentosana.

Los trabajos experimentales de estos autores quedan resumidos en el siguiente esquema (*):



(*) Ch. Donée: *The Methods of Cellulose Chemistry*, New York (1947), pág. 422.



El acetato de celulosa de esparto es soluble en cloroformo y acetona e insoluble en alcohol. Produce un 6'9 % de furfural, lo que corresponde al valor en pentosanas inicial, por lo tanto no ha tenido lugar pérdida de éstas.

Calentando 4 gramos de acetato con 60 ml. de alcohol metílico que contiene 1'5 % de clorhídrico a 130°, durante 120 horas, obtuvieron un líquido siruposo, que cristalizado dió una mezcla de alfa- y beta- metilglucósido y de α - y β -metilxilósido (los cristales fundían de 105-150°, tenían un poder rotatorio—en alcohol metílico ácido— de 90°). La recristalización de alcohol etílico dió α -metilglucósido puro (164°).

HAWORT y HIRST han estudiado la xilana de esparto, comprobando en ésta que un residuo de arabinosa forma los grupos terminales de una cadena de 16 ó 17 residuos de xilosa. Una parte de la arabinosa puede separarse por hidrólisis, quedando un compuesto bien definido que describen como xilana A. La longitud de cadena de los tres tipos, determinada por el método de los grupos finales es, por el contrario, la misma, alrededor de 18 unidades. La longitud de la cadena del xilano A (a partir de la viscosidad) es la misma que la de la xilana original, pero si la arabinosa es completamente separada por la acción de ácido oxálico (xilana B), desciende su valor hasta la mitad.

Las propiedades de estos productos están resumidas a continuación:°

<i>Producto metilado</i>	<i>Xilano</i>	<i>Xilano A</i>	<i>Xilano B</i>
Punto de fusión	197°	202°	—
$[\alpha]_D$ (en NaOH 6 %)	-109'5°	-111°	—
$[\alpha]_D$ (en cloroformo)	-93'3°	—	91'2°
Longitud de cadena aparente (unidades) por viscosidad	92	88	44

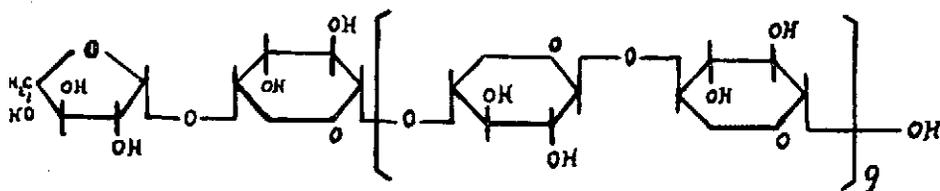
A pesar de las diferencias observadas en las medidas de viscosidad, cuando la longitud de cadena se deduce por el método de los grupos finales, que consiste en la determinación de metoxilo (7), ya hemos indicado que la longitud resulta idéntica para las tres xilanas. La xilana de esparto puede prepararse por extracción con sosa al 12'5 % y precipitación con alcohol metílico. Después de purificar, se consigue la hidrólisis hasta xilosa y arabinosa por ebullición con nítrico del 3 %, según el mé-

(7) W. N. HAWORTH y H. MACHENNER: *J. Chem. Soc.* (1932), 2270, 2370; (1939), 1888.



todo de HEUSER y JAYME (8), con el que llega a obtenerse un rendimiento en xilosa del 97 %. Después de la separación de ésta, el residuo siruposo se trata con el α -bencilfenilhidrazina, para obtener el correspondiente derivado de la arabinosa, de punto de fusión 171°.

En principio llegaron a la conclusión de que la xilana de esparto consta de cadenas con eslabones de xilopiranosas, ligados en 1-4, con enlace β -glucosídico, con una estructura que recuerda a la de la celulosa.



Los grupos terminales indican la presencia de una unidad de levo-arabinosa en la forma furanosa (9). Los productos de hidrólisis de la xilana metilada constan de 2-3-5 trimetilarabinosa (cerca de un 6 %), de 2-3-dimetilxilosa (aprox. 90 %) y apareciendo también casi un 5 % de 2-monometilxilosa, cuyo significado es oscuro. La estructura más simple basada en los resultados sería la representada, aunque existe la posibilidad de que se tratara de una cadena principal de eslabones de xilopiranosas, y que a intervalos de 16-18 eslabones existiría una unidad de arabo-furanosa, ligada lateralmente. Trabajos más recientes (10) tienden a excluir esa hipótesis y a confirmar que la xilana de esparto estará formada de cadenas primarias de arabo-furanosa-(xilosa)_n . . . xilosa, ligándose entre sí las cadenas por algún tipo de unión entre el grupo reductor de la xilosa libre y un grupo oxhidrilo de esta cadena. Este último grupo podría estar en la posición 3, explicándose así la producción de pesos iguales de trimetilarabinosa y monometilxilosa.

Lignina.—Otro constituyente interesante del esparto, es la lignina, ya que, por tratarse de una lignocelulosa típica (clasificación de Frey), juega un papel fundamental en la estructura general de la fibra. Las ligninas en general (11) son polímeros complicados, de estructura no esclarecida del todo, aunque parece ser que podrían considerarse, como integradas por el monómero fenilpropano, unidad que por deshidratación y enlace progresivo formaría el polímero. Se sabe que el enlace de los diversos grupos es de tipo éter, entre dos moléculas de fenol, o una de fe-

(8) E. HEUSER y G. JAYME: *J. Prakt. Chem.* (1922), 105, 232.

(9) W. N. HAWORTH, E. L. HIRST y otros: *J. Chem. Soc.* (1934), 1917.

(10) W. N. HAWORTH, E. L. HIRST y otros: *J. Chem. Soc.* (1940), 1933.

(11) O. FERNÁNDEZ: *Féculas y ligninas*, Madrid (1949).



nol y otra de alcohol, que pierden agua, en la cadena lateral del fenilpropano. Los hechos parecen estar a favor de una estructura cíclica, fenólica, metoxilada en parte. Pero ha sido FREUDEMBERG (12), el que ha estudiado, de manera más convincente la naturaleza de la lignina, y la ha definido como el «componente metoxilado cíclico de la madera», tal que si se despoja de metoxilo y oxhidrilo queda carbono e hidrógeno, en la relación 1 : 1, como en el benceno. La coexistencia entre hidratos de carbono (celulosa, pentosanas, sustancias de carácter péctico) con la lignina, ya hacen prever una unión química, puesto que, en definitiva, glucósidos y pentósidos en general, poseen un factor de característica fenólicas. Así, en el caso de la madera de abeto parece ser, que los grupos hexosa están unidos con preferencia a grupos gua-yacilicos (JAYME y HANKE). Ya mencionaremos, cuando demos cuenta del resultado de nuestras determinaciones de lignina, las dificultades que éstas llevan consigo, y la pertinaz retención de sustancias productoras de furfural (pentosanas), por parte de aquéllas, denotando así la ligazón existente entre lignina e hidratos de carbono. También daremos cuenta de las determinaciones de metoxilo realizadas sobre ligninas aislada y sobre la fibra bruta, para tener un cierto criterio sobre su grado de metilación, que parece ser que está ligado a la dureza de la madera, o fibra (13). El endurecimiento también es consecuencia, en parte, de la presencia de sales minerales, que acaso no están como tales sales, sino formando parte de algún complejo.

Cenizas.—Se ha determinado la proporción de sales minerales (cenizas), que como indicaremos, muestran un predominio alcalino, junto con una elevada proporción de sílice. La sílice forma parte de los llamados tricomas o pelillos de la superficie de la hoja de esparto, que le dan una marcada aspereza al tacto. También demuestran la abundante presencia de azufre, que determinamos en forma de sulfatos. Por el contrario, parece ser que hay ausencia de cloruros.

Grasas y ceras (14).—En general, la celulosa que forma las paredes celulares de los vegetales superiores está unida químicamente, o impregnada de otras sustancias, las cuales, aparte de los silicatos, proteínas, poliuronidos, etc., están constituidas por grasas, resinas y ceras, que se encuentran en un estado más o menos coloidal y en cantidad variable, según la especie vegetal, la naturaleza del terreno, etc. Se encuentran unas veces en las capas externas de las hojas, tallos, flores, frutos..., aunque también pueden aparecer en el interior de los tejidos.

(12) FREUDEMBERG: *Berichte* (1938), 71, 1810.

(13) J. P. SEREDOW: *Zentralbl.* (1938), 1, 918.

(14) T. P. HILDITCH: *Industrial Fats and Waxes*. London (1945).

En unas plantas predominan las resinas y grasas, como sucede en las coníferas, que contienen poca cera; en cambio, en ciertas gramíneas tropicales, la cera aparece en cantidad notable, pudiendo impregnar algunos órganos, formando sobre la superficie una capa protectora, contra la desecación, que pudiera causarse por la excesiva sequedad. Entre estas gramináceas merece citarse en primer lugar el esparto, o su acompañante el albardín.

Las ceras de plantas, contienen hidrocarburos de la serie parafínica $C_n H_{2n+2}$ donde n varía de 29 a 59; alcoholes de la serie de los fitoesteroles, o bien combinados con ácidos grasos; y alcoholes alifáticos de cadena larga, del tipo del alcohol cerílico, $C_{26} H_{53} OH$, de mayor contenido en carbono, que pueden aparecer también libres o combinados con ácidos grasos.

LUDECKE (15) ha realizado investigaciones sobre métodos de extracción de cera de esparto y ha establecido entre qué límites varían las constantes físicas, atendiendo al proceso seguido para extraerla. Las pruebas de extracción las realizó en aparato de Soxhlet, convenientemente dispuesto para este fin, empleándose como disolventes, bencina ligera, benceno comercial, tricloroetileno (lavado previamente con agua de sal y destilado), alcohol etílico de 95°, mezclas de alcohol etílico y acetona 1 : 1, metanol y benceno 1 : 1, y mezclas de alcohol amílico, acetona y benceno (partes iguales). Se ha comprobado que el rendimiento en cera, así como los datos físicos y químicos, son poco diferentes para los distintos extractos. Sin embargo, se observan diferencias notables en el color.

Las características de la cera extraída del esparto quedan fijadas por Ludecke (loc. cit.) entre ciertos límites. Estas características, comparadas con las de la «cera de candelilla», a la que parece más afin, son:

(15) LUDECKE. Cera de esparto: *Fette u Seifend* (1941), 48, 452; Cera de fibras. *Seifensieder Ztg.* (1927), 54, 517.—*Chem Zentrabl.* (1927)—II, 1415.



	<i>Esparto</i>	<i>Candelilla (a)</i>
Temperatura de reblandecimiento	59-67°	—
Temperatura de solidificación.	62-71	64-68°
Densidad	0'965-0'989	0'950-0'990
Índice de acidez libre (b)	16-31	10'4-21
Índice de saponificación (b).	61-76	46'8-64'9
Índice de yodo (c)	13-15	12'4-21
Insaponificables	66-72 %	65-77 %
Porción soluble en éter.	25-42 %	—
Porción soluble en alcohol de 70 %	2'5-3'4 %	—

(a) BERL-LUNGE, *Métodos de Análisis Químico Industrial*, t. IV, pág. 505.

(b) mgs. de KOH por gr. de muestra.

(c) mgs. de yodo por gr. de muestra.

Ya insistiremos sobre este constituyente, al hablar del aspecto técnico de algunos derivados y componentes del esparto.

Respecto a la composición de la cera de esparto, haremos mención de que se quiso comparar con la cera de China (16). Se intentó separar los ácidos alifáticos presentes en la cera de China, mediante destilación fraccionada (a 0'5 mm. de mercurio) de los ésteres etílicos correspondientes, con lo que se obtuvieron mezclas de $C_{26} H_{52} O_2$, $C_{28} H_{56} O_2$, $C_{24} H_{48} O_2$ y $C_{30} H_{60} O_2$. Se hizo entonces lo mismo con la cera de esparto, y comparando los rendimientos y temperaturas de fusión de los ésteres de ambas ceras, se encontró que mientras en la primera el 22 % de la fracción superior funde entre 62'5 y 70°, en la de esparto el 92 %, queda entre 63° y 72°, y aproximadamente la mitad entre 67° y 72°.

Un examen de las fracciones de ésteres de cera de esparto, indica que los ácidos tienen mayor contenido en carbono, que los correspondientes de la cera de China.

La cera de esparto contiene 65-70 % de un hidrocarburo similar al encontrado en la cera de candelilla, de composición $C_{31}H_{64}$.

Posteriormente insistiremos algo más sobre ellas, hablando de los empleos de estas ceras, hasta el punto de calificarlas como subproducto valiosísimo.

Otros constituyentes del esparto.—En realidad ya hemos hablado de los principales, celulosa, lignina y ceras. Cabría hablar del agua, que aunque en proporción variable acompaña al esparto, conteniendo siem-



pre éste una humedad mínima que tiende a conservar, y que recupa con una facilidad extraordinaria, si después de desecado, por ejemplo en estufa, se le dejara simplemente al aire. Por ello ya veremos cómo en las determinaciones analíticas es preciso calcular la proporción de agua en todos los casos, para dar datos respecto a fibra anhidra, ya que nunca es conveniente, operar sobre muestras desecadas previamente, pues alguno de los componentes pudo haber sido alterado. La proporción de humedad se encuentra algo regularizada por la capa cérica que protege a la fibra, hasta el punto de que con la desaparición de ésta, el intercambio acuoso fibra \rightleftharpoons atmósfera, es extraordinario. La acción protectora de la capa cérica no hay que considerarla como absoluta, pues en ese caso la transpiración estaría entorpecida fatalmente; la propia formación de las hojas características del esparto, arrolladas hasta unirse por sus bordes, es consecuencia de una pérdida de humedad de la planta fresca, y esto como parte del proceso vital, ¿qué no será cuando ya seca la película cérica, ésta se resquebraja?

El agua, en resumen, no puede considerarse como un constituyente esencial, puesto que su proporción depende del ambiente, y llega a ser tan variable que toda determinación cuantitativa, de cualquier constituyente, deberá llevar como paralela una determinación de humedad en muestra aparte.

Y, por último, otro constituyente que no quisieramos pasar por alto, aunque parece ser que no es citado en la bibliografía, es la presencia de sustancias nitrogenadas, como corresponde a una gramínea. No vamos a ponernos a hacer elucubraciones sobre la naturaleza de las proteínas aquí presentes, ya que esto queremos sea tema a estudiar aparte, pero sí es conveniente llamar la atención sobre la presencia de estas proteínas, que en cierto modo se encuentran abundantes, hasta el punto que, como ya veremos en la parte técnica, los subproductos del esparto, especialmente el polvo, podrían en última aplicación utilizarse, por su contenido en nitrógeno, para ser añadidos a abonos artificiales, después de haber sido previamente despojados de las ceras.

DETERMINACIONES ANALITICAS REALIZADAS

Procedimos al análisis de algunos componentes de la fibra, que nos había de servir de materia prima para nuestros experimentos. Ya que nuestros ensayos tienen una orientación industrial, hemos preferido en



alguna ocasión la simplificación práctica de los procesos de análisis, al excesivo rigor científico, que quizá nos robaría un tiempo que habíamos de dedicar a los problemas planteados: Obtención de celulosa ennoblecida, ennoblecimiento de la fibra en sí, aprovechamiento integral del esparto.

En cuanto al análisis, hemos realizado el correspondiente a humedad, cenizas, sílice, lignina, índice de metoxilo, índice de cloro, celulosa, grasas y ceras, pentosanas de la fibra y proteínas de la fibra. Posteriormente, cuando hablemos de la obtención de la celulosa, también daremos cuenta de los análisis realizados sobre ésta, que unas veces procedía de la obtenida por nosotros, y otras, procedente de otros orígenes.

Como datos analíticos previos, sólo poseíamos la tabla de valores dada por MÜLLER, que realizó el análisis de esparto español y de procedencia africana. La citada tabla la resumimos a continuación:

<i>Constituyentes %</i>	<i>Esparto de</i>	
	<i>España</i>	<i>Africa</i>
Celulosa.	48'25	45'80
Grasa y cera	2'07	2'62
Extracto acuoso.	10'19	9'81
Materias pécticas	28'39	29'30
Agua.	9'38	8'80
Cenizas	3'75	3'67

Ya veremos a lo largo de la descripción de nuestros resultados, que en general disintimos de los dados por MÜLLER, si bien en alguno de ellos somos del todo coincidentes.

Determinación de humedad.—Realizamos esta determinación por el procedimiento usual, es decir, varias muestras de esparto en diferentes pesasustancias se someten a 105°, durante unas 4 horas, obteniendo por diferencia, las pérdidas de peso, que se corresponden con el agua inicial en la fibra. Este dato es de suma importancia para poder dar resultados referidos a fibra anhidra, si bien no sirve como valor constante, puesto que está muy influido por las condiciones del medio. Por ello se convierte en necesaria la determinación de humedad de cada lote, antes o durante la realización del análisis de cualquier otro constituyente. He aquí unos resultados para cuatro muestras del lote que nos sirve de materia prima para nuestros análisis. Se trata de esparto desecado al aire, es decir, que no ha sido sometido a ninguna desecación forzada:



Muestra núm.	Peso inicial	P. desecado 105°	Humedad perdida	% Humedad	% Humedad media
1	1'2592	1'1776	0'0816	6'48	
2	1'5304	1'4350	0'0915	6'23	
3	1'5647	1'4670	0'0977	6'66	6'47
4	1'2635	1'1808	0'0827	6'54	

Determinación de cenizas.—Verificamos la incineración de la fibra en cápsula de platino y también en crisol de cuarzo. El contenido en cenizas fué pequeño en todos los casos, desde luego siempre inferior al análisis de Müller, que fija para esparto español, un contenido en cenizas del 3'75 % y para el africano del 3'67 %.

A continuación establecemos una tabla resumen de los resultados obtenidos; en todos los casos se procedió a la incineración suave, para prolongar luego la operación con calor más intenso. Muy frecuente es el caso de que si no se calentaba con suavidad suficiente, al principio se inflama la muestra, con el consiguiente peligro de que las sustancias volátiles puedan arrastrar partículas minerales. He aquí los resultados:

FIBRA	Peso de muestra	Cenizas	% Cenizas respecto fibra bruta	% Cenizas respecto fibra anhidra
Cruda . . .	5'9050	0'1430	2'42	2'58
Cruda . . .	10'6763	0'2409	2'25	2'41
Cocida . . .	6'2900	0'1356	2'15	2'30
Cocida . . .	7'2008	0'1418	1'95	2'08
Picada . . .	3'5168	0'0685	1'94	2'07
Picada . . .	5'2846	0'1036	1'96	2'09

Como se ha indicado, las determinaciones se hicieron sobre fibras de tres tipos. Unas de ellas, crudas, es decir, sin haber sido sometidas a ningún tratamiento, excepto el de desecación al aire. Otras, cocidas, que han sido sometidas a un proceso de enriado, que lleva consigo arrastre de algún componente, y, por último, otras, que hemos llamado picadas, que además del proceso de enriado han sufrido otro de majado, mecánico, con la consiguiente pérdida de polvo, probablemente mineral. El hecho es que la proporción de cenizas es inferior en el esparto picado que en el simplemente enriado, y en ambos inferior, que en el desecado al aire (crudo).

Determinación de sílice.—Nos interesaba ahora determinar la sílice, que integra estas cenizas, para ello nos valemos de su insolubilidad en ácido clorhídrico, separando el residuo silícico de la parte soluble por simple filtración, después de prolongado calentamiento, sometiendo residuo y filtro (de cenizas conocidas) a incineración completa hasta peso constante.



Las determinaciones de sílice fueron numerosas y bastante coincidentes. A continuación expresamos los datos contenidos en tres determinaciones:

FIBRA	Muestra	Contenido en sílice	% sílice respecto a fibra bruta
Esparto crudo	6'2900	0'0690	1'09
» cocido	7'2008	0'0740	1'02
» picado	3'5168	0'0392	1'11

De unos y otros datos se puede establecer que la composición media del esparto utilizado es en cenizas de un 2'45 % para el esparto crudo, un 2'19 % para el cocido, y de un 2'08 % para el picado, de las cuales corresponde a sílice una buena parte, casi la mitad.

Para los análisis hemos procurado emplear fibras de aspectos distintos y no obstante, no han aparecido discrepancias muy visibles. En las cenizas se ha observado la presencia de alcalinos, y sulfatos; estos últimos se han determinado como sulfato de bario, y representan una buena proporción de las cenizas.

Determinación de lignina.—Seguimos para ello la técnica aconsejada por RITTER, SEBORG y MITCHEL (17). Las muestras de fibra de esparto cortadas, se dejan en maceración en ácido sulfúrico del 72 % a 20° durante dos horas, con lo cual la descomposición es mínima y en cambio queda garantizada la disolución total de los hidratos de carbono. La mezcla es luego diluida hasta reducir la concentración del ácido al 3 % se hierve a reflujo por espacio de cuatro horas, con lo que quedan hidrolizados y disueltos los hidratos de carbono dextrinados que precipitaron al diluir. El residuo de filtración se desecó y pesó, después de mantenido a 105° hasta peso constante.

A continuación hacemos un breve resumen de los resultados obtenidos en algunas de las numerosas determinaciones verificadas:

Muestra	Peso de fibra	Gramos lignina	% Lignina sobre fibra bruta	% Lignina sobre fibra anhidra	Observaciones
(R ₀)	5'3480	1'1160	20'86	22'23	
(R ₁)	2'3826	0'4770	20'02	21'34	
(R ₂)	1'9520	0'3672	18'81	20'05	(a)
(R ₃)	3'6831	0'7587	20'59	21'95	
(R ₄)	2'7438	0'5781	21'06	22'45	
(R ₅)	3'0638	0'6429	20'98	22'36	
(R ₆)	2'8540	0'5879	20'59	21'95	

(a) Hubo pérdida de peso por carbonización parcial del filtro. Las otras determinaciones se hicieron con crisol de placa filtrante.

(17) RITTER, SEBORG y MITCHEL: *Zellstoff und Papier*, 12, 376 (1932).



A través de los datos que han sido detallados, se observa que la proporción de lignina oscila alrededor del 22 %, valor sólo ligeramente superior al recogido por DORÉE (18), pero bastante inferior al señalado por MÜLLER, que supone la existencia de un 26'39 % de «sustancias pécticas» para el esparto español.

El método seguido para la determinación de lignina es el más usual actualmente, pero también podrían emplearse, la hidrólisis, por álcalis, la valoración del clorhídrico liberado en un tratamiento con cloro seco, o bien la acción de los sulfitos ácidos. Existen métodos que utilizan el ácido clorhídrico concentrado, del 40 % (densidad 1'2), o más concentrado aún. Otros utilizan el clorhídrico gas, y otros (KONING y RUMPI) utilizan el ácido clorhídrico diluido bajo presión. Pero con todo, los más usados, son los que emplean sulfúrico del 72 % en sus diversas modificaciones.

Determinación de azúcares reductores.—Es sabido, que el tratamiento de la fibra con sulfúrico del 72 %, provoca una primera hidrólisis de los hidratos de carbono existente (celulosa), hasta formarse otros más sencillos (dextrina), y que en la ebullición a reflujo con sulfúrico diluido (3 %), la hidrólisis continúa hasta llegar por completo a monosacáridos reductores. Se comprende que determinando el poder reductor del filtrado al separar lignina, podremos tener una idea bastante aproximada del contenido original en celulosa. Los valores pueden ser dados en gramos de glucosa por 100 gramos de fibra.

Este mismo proceso de hidrólisis por la acción de sulfúrico es el fundamento de la técnica de G. W. MONIER-WILLIAMS (19), para la transformación de celulosa en glucosa, que obtiene un rendimiento de 94'73 % (determinación polarimétrica) o del 94'41 % (determinación por reducción de cobre), y un rendimiento de 90'67 % en glucosa recristalizada.

El contenido en peso de celulosa, será inferior al de glucosa, ya que aquel polisacárido está integrado por unidades de anhidroglucosa. Para pasar de proporción de glucosa a tanto por ciento en celulosa, bastará multiplicar por el factor 0'9, que aproximadamente expresa la relación entre el peso molecular de una unidad de anhidro-glucosa y una molécula de glucosa:

$$C_6 H_{10} O_5 / C_6 H_{12} O_6 = 162/180 = 0'9$$

Utilizamos el método de Benedict, con el reactivo de su nombre. El filtrado correspondiente a cada determinación de lignina, R_0 , R_1 , R_2 , R_3 , de las señaladas en la tabla anterior, se neutralizó con carbonato sódico (se recomienda la utilización de carbonato bórico) y diluyó en matraz aforado hasta un litro. Teniendo en cuenta las condiciones más favorables para la utilización del Benedict, que recomendábamnos en un trabajo de uno de nosotros (20), y sabiendo que 10 ml. del reactivo empleado se equivalen a 0'037685 gramos de glucosa, pudo calcularse la proporción de reductores expresados en gramos de glucosa por 100 gramos de fibra anhidra. Pero debido a que estos reductores son en realidad mezclas de pentosas y hexosas, es más conveniente dar la

(18) Cf. DORÉE: *The Methods of Cellulose Chemistry*, pág. 384.

(19) G. W. MONIER-WILLIAMS: *Chem. Soc. Trans.* (1921), 119, 803.

(20) G. GUZMÁN: *Los azúcares reductores y su determinación cuantitativa*, septiembre, 1947. (Reválida de Licenciatura).



proporción de estos azúcares en equivalentes %, ya que así queda simplificado el desglose de este valor en azúcares de 5 y 6 carbonos. Esto sólo nos es posible, gracias a que aisladamente hemos determinado proporción de pentosanas (21), y que como posteriormente diremos, hemos fijado en un 22'3 %, referido a fibra anhidra. No nos pasa desapercibido, el error que cometemos al considerar constante esta proporción de pentosanas, y acumular todos los errores de valoración sobre las glucosanas, pero sí que nos sirven estas suposiciones, para tener una idea de la proporción de unas y otras, y sobre todo, para poder expresar los tantos por cientos mínimos de celulosa admisibles, puesto que indicamos los valores realmente presentes, y los deducidos en el supuesto de un rendimiento en la hidrólisis, del 95 %, máximo alcanzado en las condiciones tipo establecida por MONIER y WILLIAMS (loc. cit.).

He aquí la tabla de valores:

M.	Reductores %	Reduc. equiv. %	Pento- sas equiv. %	Hexo- sas equiv. %	Glucosa %	Hexo- sanas %	Pento- sanas %	Celul. total %	Mínimo de celulosa %
R ₀	69'11	0'3839	0'1689	0'2150	37'70	33'93	22'3	56'23	59'19
R ₁	58'29	0'3238	0'1689	0'1549	27'88	24'09	22'3	46'39	48'83
R ₂	75'85	0'4214	0'1689	0'2525	45'45	40'91	22'3	73'21	66'54
R ₃	76'49	0'4249	0'1689	0'2550	45'90	41'31	22'3	63'61	66'95
R ₄	71'96	0'3998	0'1689	0'2309	41'56	37'40	22'3	59'70	62'84
R ₅	76'95	0'4247	0'1689	0'2558	46'04	41'44	22'3	63'74	67'09
R ₆	74'85	0'4158	0'1689	0'2469	44'44	40'00	22'3	62'30	65'58

Cabría aún hablar de que no todo el poder reductor se debe a azúcares, pues parte es ocasionado por el furfural, que en el proceso hidrolítico se ha originado, aunque por proceder cada equivalente de furfural, de un equivalente de pentosa, el resultado del cálculo total, sería idéntico.

Según la tabla de valores experimentales, la proporción media de celulosa es de 66'14 %, si despreciamos los términos correspondientes a R₀, R₁, y R₄, afectados de error experimental, por haber salpicado algún líquido en la neutralización, antes del enrase.

Determinación de celulosa.—Los métodos clásicos de determinación de celulosa aparecen muy bien descritos en la obra de M. RENKER «Uber Bestimmungsmethoden der Cellulose», Berlín, 1910. De todo ellos el método de cloración de CROSS y BEVAN («Cellulose», Londres, 1903), a pesar de los numerosos trabajos críticos a que ha sido sometido, se conserva aún como el más conveniente y seguro para determinar el contenido en celulosa de fibras y maderas. Muy interesante, es también, el método que utiliza hipoclorito de sodio, y otro que usa dióxido de cloro, así como los que determinan el contenido total en holocelulosa.

Nosotros hemos utilizado el de Cross y Bevan en cuanto a tratamiento,

(21) A. SOLER y G. GUZMÁN: *Las pentosanas de la «Stipa tenacissima»*. *Anales de la Real Sociedad de Física y Química*. (1951), XLVII (B), 373.



pero con unas disposiciones semejantes a las recomendadas por V. H. DORÉE, para llevar a cabo el método de cloración de SIEBER y WALTER (22). Es por ello, un método intermedio entre ambos.

En el método de Cross y Bevan, el cloro reacciona con la lignina, formando compuestos amarillos (principalmente derivados di- y tri-sustituídos), con producción simultánea de ácido clorhídrico. Estos compuestos son separados por ebullición con disolución de sulfito sódico. El método debe dar una producción máxima de celulosa, para cada material fibroso.

Para las determinaciones, se hirvieron muestras de unos 5 gramos, durante 25 minutos, con una disolución de hidróxido sódico al 1 %, reponiendo pérdidas por evaporación, para mantener volumen constante. La fibra bien lavada sobre un crisol de Gooch, empotrado en una alargadera de crisol, que a su vez estaba adaptada a un kitasatos ordinario, se sometió a cloración, con gas procedente de una botella de cloro líquido, y llegaba a la fibra por otra alargadera, que invertida sobre la primera formaba campana con ella. La fibra tomaba un color amarillo dorado, dejando de pasar cloro al cabo de unos 40 minutos. La fibra, después de clorada se lava varias veces, recogiendo las aguas para determinar en ellas el ácido clorhídrico formado, y la fibra se somete ahora a la acción de sulfito sódico al 2 %, primero en frío y poco a poco elevando la temperatura hasta ebullición, en cuyo momento se agrega hidróxido sódico en cantidad suficiente para que la concentración en álcali, sea del 0'2 %, manteniendo la ebullición durante 5 minutos. Sobre el mismo crisol de Gooch se recoge la celulosa deslignificada, lavando con agua caliente. Resulta una celulosa casi blanca, que sumergida durante unos minutos en permanganato potásico al 0'1 % se oscurece por el bióxido de manganeso formado y que se precipita sobre ella, pero un simple tratamiento con sulfuroso es suficiente para obtener una celulosa muy blanca, lavando después con agua caliente para desplazar el olor a sulfuroso. Una digestión prolongada con agua caliente nos facilitó una celulosa de aspecto magnífico, libre de ácido y de otras impurezas, que retiramos fácilmente, al separar la espuma formada, en la digestión caliente.

Este proceso lo seguimos en bastantes muestras, utilizando para ello, como materia prima, unas veces esparto crudo, otras esparto simplemente enriado y por último esparto picado.

En muestras aparte se determinó la humedad de las fibras utilizadas. Igualmente se determinó la humedad de las celulosas obtenidas, por ello, además del peso de celulosa separada, en la siguiente tabla se indica también el peso correspondiente a celulosa anhidra, expresando el tanto por ciento de humedad de ésta, y por último, damos el rendimiento en gramos de celulosa anhidra por 100 gramos de fibra anhidra. Cuando indiquemos estos valores, veremos que sobrepasan bastante a los previstos por MÜLLER, si bien tal vez no alcanzan del todo a los recogidos por DORÉE, ya que éste habla de un 80 % de celulosa total, es decir, incluídas pentosanas, que deberían estar retenidas en la celulosa obtenida por este proceso al cloro. En la parte técnica ya hablaremos de la proporción de hemicelulosas, que conservaban estas celulosas, que no permiten que se establezca la retención absoluta de pentosanas, como es

(22) R. SIEBER y L. E. WALTER, *Papier Fabrik* (1913), 11, 1179.



frecuente admitir para el proceso al cloro. A continuación resumimos los resultados obtenidos:

Muestra	Peso fibra	% humedad	Fibra anhidra	celulosa desecada al aire	% humedad	Celulosa anhidra	Rendimiento %
Crudo (C ₁)	5'5204	6'38	5'1682	3'4798	3'83	3'3465	64'75
» (C ₂)	5'2786	6'38	4'9418	3'4402	3'80	3'3095	66'97
Cocido (C ₃)	5'0260	6'30	4'7094	3'2594	3'93	3'1312	66'48
» (C ₄)	5'3847	6'30	5'0355	3'4976	4'05	3'3560	66'64
» (C ₅)	5'3728	6'30	5'0343	3'4794	3'95	3'3416	66'37
Picado (C ₆)	5'4536	6'08	5'1279	3'8003	4'15	3'6426	71'04
» (C ₇)	6'0214	6'08	5'6553	4'0162	4'05	3'8536	68'14
» (C ₈)	5'8226	6'08	5'4686	3'9214	4'00	3'7646	68'84

El contenido en celulosa resultante es sin duda inferior al real, pues en el tratamiento bisulfítico principalmente, tiene lugar una gran pérdida de hemi-celulosa. Pero a nosotros es quizás lo que menos nos interesa, el contenido absoluto en celulosa y sí, por el contrario, es un dato interesantísimo la celulosa que resulta en el proceso Cross y Bevan, ya que aproximadamente ésta, sería la aprovechable, para un proceso industrial de extracción de celulosa. Además, el que los resultados sean por defecto, se debe en parte a que en muchos casos la deslignificación por cloración dejaba sin afectar a alguna de las fibras, viéndonos obligados, para evitar pérdidas por repetición de tratamiento, a separarlas mecánicamente, con la correspondiente disminución de rendimiento.

Respecto a la disposición de las alargaderas en campana, conteniendo un Gooch, hemos de advertir que después de varias extracciones, ensayamos un gran embudo de placa filtrante, de forma especial (globosa), que nos permitía realizar el proceso sobre mayor peso de muestra, y con resultados más aceptables. Su boca, relativamente pequeña, nos permitía cerrarla con un tapón que llevaba el tubo de conducción del cloro. Posteriormente, hemos recogido la nota del español BERGADÁ (23), que propone la utilización de un embudo de placa, con cierre esmerilado, que evita pérdidas de cloro y además le adapta a su alrededor una vasija de refrigeración, para poder hacer cloraciones alternadas en frío y caliente.

Determinación del ácido clorhídrico formado.—En el proceso de deslignificación tiene lugar una reacción de sustitución, según la cual uno de los hidrógenos de la lignina R-H, es sustituido por un átomo de cloro, quedándose el otro con el hidrógeno para formar ClH. Se valoran las aguas de lavado, cargadas de clorhídrico, mediante NaOH. El mejor lavado se hace con cloruro sódico al 20 % en disolución neutra. Cuando el proceso ocurrido es exclusivamente de deslignificación, la cantidad de cloro, convertida en ácido clorhídri-

(23) L. BERGADÁ: *Revista de Ciencia aplicada* (1950), núm. 17, 535.



co es exactamente la mitad, pero si se producen reacciones de oxidación, la proporción en ácido es superior; por el contrario, puede ocurrir la formación de combinaciones policloradas, en cuyo caso resulta un cierto consumo de cloro para la adición sobre dobles enlaces, de los núcleos aromáticos integrantes, aparte del consumido en la formación de la clorolignina, y en cuya adición no se pone en libertad ningún hidrógeno.

A continuación hacemos un ligero resumen de la cantidad de clorhídrico formado en cada una de las anteriores muestras, con los valores de cloro deducidos de esta formación, según el proceso que posiblemente pueda haber tenido lugar. Ya explicaremos estas tres posibilidades. Ahora veamos la tabla:

Muestra	Fibra anhidra	NaOH N/10 f=1'072	Grs. HCl	Gramos ClH % ₁₀₀	Gramos Cl ₂ % (a)	Gramos Cl ₂ % (b)	Gramos Cl ₂ % (c)
C ₁	5'1682	74'10 ml.	0'2899	5'60	10'92	20'22	10'02
C ₂	4'9418	72'20 ml.	0'2825	5'71	11'13	20'61	10'22
C ₃	4'7094	73'30 ml.	0'2868	6'09	11'87	21'98	10'90
C ₄	5'0355	76'00 ml.	0'2974	5'90	11'50	21'30	10'56
C ₅	5'0343	78'10 ml.	0'3056	6'07	11'84	21'91	10'86
C ₆	5'1269	79'20 ml.	0'3098	6'04	11'77	21'86	10'81
C ₇	5'6553	86'30 ml.	0'3377	5'90	11'50	21'30	10'56
C ₈	5'4686	81'10 ml.	0'3173	5'80	11'31	20'94	10'37

En la tabla se han expresado: cantidad de muestra anhidra, sosa consumida en la valoración, ácido clorhídrico que corresponde a este consumo, en gramos por cien, y, por último, se ha hecho el cálculo del cloro que corresponde a este clorhídrico, según estas tres posibilidades: a) Que sólo haya tenido lugar una reacción de cloración normal, b) Que se hayan formado compuestos policlorados, c) Cloración y oxidación simultánea, basándonos para ello en un trabajo de V. CONSTANZI (24).

Los factores empleados para la conversión de datos en clorhídrico a valores en cloro, han sido los siguientes: para el proceso (a), el de $f_a = 35'5 \times 2/36'5 = 1'95$ (teórico). Para el proceso de policloración (proceso b), utilizamos el factor $f_b = 21'95/6'08 = 3'61$, el cual ha sido sacado de unos datos obtenidos por V. CONSTANZI (loc. cit.), e igualmente para el proceso (c) empleamos un factor sacado del mismo trabajo, y es igual a $f_c = 26'20/14'60 = 1'79$.

De estos valores se deduce que la proporción de cloro necesaria para el proceso de deslignificación puede oscilar de un 10'92 a un 21'98 %, expresado en gramos de cloro seco sobre 100 gramos de fibra anhidra.

Determinación de pentosanas.—En un trabajo anterior (loc. cit.), damos cuenta de las determinaciones realizadas, tanto sobre fibra como sobre celulosa separada. El proceso de determinación consiste en esencia en la formación de furfural, por deshidratación de las pentosas en medio ácido (ClH,

(24) V. CONSTANZI: *ION* (1945), V, 42.



del 13'5 %), destilación de este aldehído, y valoración de él, por cualquiera de los métodos que aparecen en la bibliografía (25). Nuestro estudio abarcó especialmente, a un método gravimétrico, el de la floroglucina, que consiste en la formación del floroglúcido del furfural, y pesada del precipitado, y otro método, volumétrico, que es del bromato-bromuro, de KULLGREEN y TYDEN (26).

En dicho trabajo estudiamos las condiciones tipo en que debe hacerse la digestión, de la fibra, ya que ésta es causa de mayor error que la utilización de uno u otro método. También, respecto al aparato de destilación, hemos opinado sobre la ventaja de un cuello corto que evite el reflujo excesivo. Para no dar demasiados valores, resumimos a continuación, los resultados de aplicar sucesivamente, el método gravimétrico y volumétrico, a los destilados de tres muestras de esparto, crudo y cardado:

M. n.º 1

Método floroglucina .	12'69 %	furfural . .	21'65 %	pentosanas
Método bromato . .	12'35	» . .	21'03	»

M. n.º 2

Método floroglucina .	13'01	» . .	22'15	»
Método bromato . .	12'69	» . .	11'61	»

M. n.º 3

Método floroglucina .	12'61	» . .	21'50	»
Método bromato . .	12'30	» . .	20'95	»

Se observa siempre que, por el método del bromato, se obtienen valores, algo inferiores que por el de la floroglucina. De los resultados medios obtenidos se llegó a la conclusión de que las pentosanas se encuentran en la lignocelulosa del esparto en una proporción del 21 %, expresado sobre la fibra desecada al aire; que pasa a ser de 22'3 cuando se refiere a la fibra anhidra, valores muy superiores a los recogidos por DORÉE, de CROSS y BEVAN (27), que fijan la proporción de hemicelulosas en un 15 % (las hemicelulosas de esparto están formadas esencialmente por pentosanas, junto con algunas hexosanas, faltando los ácidos urónicos, que también serían capaces de dar furfural), pero nuestro valor es inferior a otros hallados en la bibliografía, según los cuales posee del 26 al 30 %.

Determinación de metoxilo.—Ya hemos hablado algo, sobre las determinaciones de lignina que hemos realizado, y de las cuales dimos algunos datos cuantitativos. También indicamos la definición de la lignina, según FREUDENBERG, como «componente metoxilado cíclico de la madera». De aquí, cabía pensar en que un método indirecto para determinar lignina en una materia

(25) L. VALLANÚA: *Información de Química Analítica* (1950), IV, 19.

(26) C. KULLGREEN y H. TYDEN: *Ingeniörsvetenskaps Akad., Handlingar*, núm. 94. Estocolmo, 1920.

(27) C. F. CROSS y E. J. BEVAN: *Chem. Soc. Trans.* (1918), 113, 182.



vegetal, podría ser la valoración de metoxilo, y, en efecto, así figura en la bibliografía. Pero basta pensar, en la gran variedad de grupos activos de la lignina (oxhidrilos, más o menos metilados, grupos reductores, enlaces no saturados, etc.), para deducir que las posibilidades de condensación y polimerización, entre las unidades de lignina, son muchísimas, de tal manera que habrán grandes diferencias entre las ligninas de materias vegetales distintas. Cada lignina difiere, prácticamente de otra en algo, longitud de cadena, oxhidrilos, métoxilos..., de donde se comprende que la determinación de metoxilo, no puede tener validez como método de valoración de lignina, si antes no se conoce la naturaleza de ésta.

Como además el índice de metoxilo, característica interesante de las materias vegetales, no lo hemos encontrado por la bibliografía para el caso del esparto, decidimos hacerlo por nuestra cuenta, con la colaboración de A. CARRASCO; respecto a los resultados publicamos recientemente una nota (28).

Para poder establecer la relación entre lignina y metoxilo para el caso del esparto, además de las determinaciones de lignina ya indicadas, se realizaron otras muchísimas más, haciendo uso de los métodos de SCHWALBE (29), y el de RITTER, SEBORG y MITCHEL (loc. cit.), que nos confirman los resultados anteriores.

Se hicieron determinaciones de metoxilo, tanto sobre la fibra como sobre la lignina aislada, observándose una pérdida, de este grupo, en la lignina, respecto al que debería obtenerse, según la deducción a partir de los datos en lignina y metoxilo, sobre fibra bruta. Estas pérdidas habían sido ya observadas para otras materias vegetales (30) y quisimos también determinarlas para el esparto, creyendo contribuir a buscar una explicación de dichas pérdidas, cuyas causas no están claramente establecidas.

La determinación de metoxilo, en general, consiste en la transformación de los grupos $-OCH_3$ en yoduro de metilo, que podría valorarse gravimétricamente o volumétricamente. El macrométodo original de ZEISEL, ha sido modificado sucesivamente por muchos investigadores, adquiriendo actualmente importancia los semi- y micrométodos.

Nosotros utilizamos el método semi-microvolumétrico, de VIEBOCK (31), según la técnica que resume GATTERMAN en su Manual de prácticas de Química Orgánica, si bien utilizando un aparato proyectado, por nosotros, cuya descripción hicimos en nuestro trabajo (loc. cit.).

Para comprobar la exactitud del método se hicieron valoraciones previas, encontrándose errores inferiores al 0'5 %, que es el admitido para este método. Se hicieron, en primer lugar, determinaciones sobre esparto crudo, con los siguientes resultados:

(28) A. SOLER y A. CARRASCO: *Determinación de metoxilo en la «Stipa tenacissima»*. *Anales de la Real Sociedad de Física y Química*. (1951), XLVII-B, 235.

(29) C. G. SCHWALBE: *Papier Fabrik* (1925), 21, 174.

(30) CH. DORÉ: *The Methods of Cellulose Chemistry*, pág. 367. New York (1940).

(31) F. VIEBOCK y A. SCHWAPPACH: *Ber* (1930), 63, 3207.



<i>Peso muestra</i>	<i>Gramos metoxilo</i>	<i>% metoxilo</i>
0'0171	0'00050	2'98
0'0214	0'00068	3'18
0'0248	0'00072	2'89
0'0354	0'00104	2'93
0'0194	0'00056	2'90

De donde deducimos, un valor medio de 2'96 % referido a esparto desecado al aire, que contenía una humedad del 7 %, con lo que resulta que respecto al esparto anhidro, el porcentaje calculado es del 3'16 %. Como por otro lado se fijó la proporción de lignina en un 22'20 % respecto a fibra anhidra, se comprende que si todo el metoxilo procede de lignina, como a primera vista parece, debería resultar un 14'68 % de metoxilo. Pero cuando se determinó el metoxilo sobre la lignina aislada, siempre se obtuvieron valores inferiores a los esperados, siendo del orden de un 9'80 %, lo cual supone que durante el proceso de separación de la lignina hubo pérdida de parte de estos grupos, o bien que no todo el metoxilo esté en la lignina. Como este fenómeno ya había sido observado por otros autores, si bien en especies muy distantes, nos permitimos, utilizar esos resultados anteriores, para poder compararlos con los nuestras. Consideramos de gran importancia, el dato que indicamos de pérdida de metoxilo en tanto por ciento. Se observa en nuestro caso una pérdida bastante considerable de metoxilo, aunque inferior a la que otros autores obtuvieron para el eucaliptus, por ejemplo, que llega a ser del 38'81 %, mientras para el esparto es del 33'2 %

No está todavía perfectamente aclarada cuál puede ser la causa de estas pérdidas de metoxilo aparente. De hecho, se ha observado por HEUSER y WENZEL (32), que cuando la lignina de abeto, que contiene inicialmente un 17'5 % de metoxilo, se trata con ácido clorhídrico del 43 %, durante una hora, llega a perder hasta un 2'65 % de éste. Como quiera que en la separación, de lignina, para el esparto, hemos utilizado medios ácidos bastante concentrados (sulfúrico del 72 %), podría muy bien ser ésta una de las causas, pero de ninguna manera la única. Por otro lado, las hemicelulosas separadas durante la hidrólisis y arrastradas en el lavado, llevarán también grupos metoxilo, según trabajos de Ritter y otros (33). No descartamos la posibilidad de otras causas, que actualmente estudiamos con A. Carrasco.

Cuando llegemos a la parte técnica, haremos algunas consideraciones sobre la importancia que puede tener el grado de metoxilo, especialmente hablando de las posibilidades de transformación y aprovechamiento de las lejías bisulfíticas.

Determinación de grasas y ceras.—En este aspecto se han hecho numerosas determinaciones, utilizando distintos disolventes, los resultados cuantitativos son algo diferentes, y el aspecto del extracto en cada caso bastante dis-

(32) E. HEUSER y G. W. WENZEL: *Papier Fabrik* (1921), 19, 1183.

(33) G. J. RITTER E. F. KURTH: *Ind. Eng. Chem.* (1933), 25, 125.



tinto. Por ello no se puede hablar de manera taxativa de grasas y ceras, sino que es más conveniente especificar de qué extracto se trata, si etéreo, si alcohol-bencénico, si tricloroetilénico, etc. El problema de cuál es el mejor disolvente y cuál el tiempo adecuado, o el número de extracciones, o incluso la velocidad de extracción, ha sido objeto de estudio, por parte de muchos autores, para otros materiales, especialmente para la cera de algodón. En este sentido CARL M. CONRAD (34), hace un resumen, de las opiniones de algunos autores, respecto a las condiciones de extracción de cera de algodón, con diferentes disolventes, haciendo ver los inconvenientes de cada uno, y proponiendo la utilización de alcohol etílico de 95 %, para la extracción, dado su mayor poder separador. En comparación con el cloroformo, que es uno de los mejores disolventes, llega a la conclusión de que en dos horas el extracto céreo conseguido con alcohol es superior al obtenido con cloroformo en seis horas. El único inconveniente, es que mientras el cloroformo, prácticamente arrastra sólo cera, el alcohol se lleva además de las ceras algunos azúcares y sustancias no céricas (así en un algodón de alto contenido céreo arrastra el 37 % de los constituyentes minerales, y el 25 % en un algodón de poca cera, mientras el cloroformo arrastra cantidades despreciables). Ahora bien, si tenemos en cuenta que la extracción con cloroformo exige muchísima más sinfonaciones en el Soxhlet, el volumen efectivo de éste es muy superior al del alcohol, y las circunstancias no se pronuncian en favor del cloroformo, que aunque poco cada vez, al fin ha arrastrado buena proporción de sustancias no céricas. El alcohol, en cambio, si bien ha arrastrado las materias no céricas en mayor cuantía, es fácilmente despojable de ellas, pues basta mezclar con cloroformo, y deshacer la fase mediante adición de agua. La capa clorofórmica contendrá casi toda la cera, y la acuoso-alcohólica, los azúcares y análogos. Si bien esta idea de la transferencia no se nos había ocurrido, es un hecho que ya hace mucho tiempo trabajábamos nosotros en la extracción con alcohol del 96 %, y estudiábamos, tanto la parte soluble en frío como la que precipita en el matracito del extractor, al enfriarse el alcohol etílico. Esta porción, precisamente, ha sido la que más nos ha llamado la atención y es estudiada con interés. Su naturaleza, parece ser esteroidea, al menos, da las clásicas reacciones de las sustancias de este grupo (reacción de Salkowsky, Liebermann...), si bien sabemos que no es suficiente criterio. Trabajamos actualmente en conseguir abundante materia prima, para ser estudiada con suficiente extensión.

Las extracciones realizadas con benceno, nos llevan a una cera de color verdoso, por la clorofila, pero más aclarada que cuando la extracción se hace con alcohol-benceno. También hemos estudiado la extracción con éter. Como no es cuestión de entretenernos en la descripción de las características de los extractos, con diferentes disolventes, daremos ahora simplemente el resultado de unas cuantas determinaciones realizadas con alcohol-benceno 1 : 1, valores no demasiado diferentes de los que aparecen en la bibliografía. Resumimos unos cuantos resultados:

(34) C. M. CONRAD: *Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.)*, (1944), 16, 745.



<i>Muestra anhidra</i>	<i>Extracto</i>	<i>% Grasas y ceras</i>
8'5000	0'3443	4'05
9'9001	0'4108	4'15
8'3051	0'3364	4'06
8'2223	0'3289	4'00

Los citados valores, difieren, no obstante, muchísimo de los que da Müller, tanto para el esparto español, como para el africano, pues fija su porcentaje en 2'7, mientras a nosotros nos resultan valores del orden de 4'05 %, expresado sobre fibra bruta, que tenía 6 % de humedad, es decir, una proporción absoluta del 4'30 % sobre fibra anhidra.

Determinación de nitrógeno.—Para las determinaciones de éste, seguimos el método ordinario de Kjeldahl, es decir, la mineralización del nitrógeno orgánico, por la acción de sulfúrico concentrado, hasta pasarlo a la forma de sulfato amónico. Utilizamos como catalizador, unas veces mercurio y otras ácido cloroplátinico. Las determinaciones las hicimos tanto sobre esparto bruto, como sobre el polvo que se desprende, en el majado de la fibra. Parece ser que la proporción de nitrógeno es superior en este último, que directamente en la fibra. Los valores que nos resultaron, nos hacen ver, cómo el constituyente proteico, no debe ser desestimado cuando se pretende dar un análisis completo de la fibra. No daremos ahora datos obtenidos, puesto que posteriormente hablaremos del polvo de esparto como subproducto de interés, y allí podremos hacer referencia a esta proporción de nitrógeno, que no es en nada despreciable. Ya veremos las posibilidades de utilizar, sobre todo, los residuos, incluso como abono.



III

TECNOLOGIA ACTUAL DEL ESPARTO

El esparto va, sin duda, abriéndose campo, y deja de ser el «junco palestre de menor utilidad», que describiera STRABÓN. Deja de tener, como única aplicación la confección de pleita, sogas y capachos, para convertirse en preciada materia prima de otras muchas industrias, y así el esparto es preciosa fuente de celulosa, o aceptable manantial de ceras, y aún, como fibra, su empleo se extendió a la industria textil, supliendo en los tiempos de escasez al yute, y con tan buenos resultados, que difícil resulta ya desplazarlo. Pero, ni su utilización en España está extendida, ni sus posibilidades agotadas. Estas mismas industrias, que son realidad en muchos países, incluso no productores de esparto, no merecieron en España la atención adecuada y por ello quisiéramos nosotros, hacer algo en su favor. Nuestros trabajos tuvieron en principio como objeto el estudiar estos empleos para ver qué de bueno tenía y qué mejoras podrían hacerse. Ya hablaremos, cómo en Italia, se había planteado hace algunos años, este problema, y hasta sabios eminentes, se dedicaron a ello, por encargo del gobierno. Al fin y al cabo, Italia es un país productor de esparto, pero la cosa está menos justificada en Inglaterra, donde el esparto ha de ser importado para transformarlo, y no obstante siguen aplicándolo en su industria papelera, por ejemplo, ¿qué ventajas tendrá el esparto, que los españoles no han visto? Nos proponemos hablar de esto, destacando alguna de las posibilidades de aprovechamiento, que se nos ocurren, con vistas a un aprovechamiento integral de nuestra fibra, si bien esto lo incluiremos en un nuevo apartado, referente a tecnología futura del esparto.



Por ahora nos referiremos a la preparación industrial de celulosa, dando cuenta de algunos resultados obtenidos por nosotros, así como de las características de la celulosa preparada, en comparación con las que figuran en la bibliografía, haciendo algunas consideraciones sobre la excelencia de la celulosa del esparto.

Preparación de celulosa en general.—La celulosa preparada en escala técnica, a partir de madera o a partir de otros materiales lignificados, no es una celulosa normal, sino que puede contener hemicelulosas, y otros constituyentes de la materia prima original. Al producto bruto resultante suele denominarse pulpa. La extracción de celulosa puede efectuarse: *a)* Por la acción de sosa cáustica (proceso a la sosa); *b)* Por la acción de ácido sulfuroso, solo o en presencia de bisulfitos solubles (proceso al sulfito); *c)* Por acción de una mezcla de hidróxido y sulfuro sódico (proceso al sulfato), *d)* Por cloración (proceso al cloro).

Los procesos al sulfito y al sulfato son actualmente los de mayor importancia en la producción de pulpa. El proceso al sulfato se llama así, por utilizarse sulfato para agregarle a las leñas negras, que concentradas e incineradas, reducen el sulfato a sulfuro, y éste por hidrólisis suple la pérdida de álcali.

El proceso a la sosa es de empleo restringido en América, para maderas duras, dando una pulpa de buena calidad. Se emplea para la extracción de celulosas de esparto y de otras fibras lignificadas, y es usual en los laboratorios, para aislamiento de celulosa de productos naturales.

El proceso de cloración ha sido empleado en limitada escala, para la producción de pulpa de pajas de cereales, y esparto, para consumo local, en Italia, Sudamérica, etc. (35).

Hagamos un estudio, algo superficial, de cada uno de estos métodos:

a) Producción de pulpa por la acción de ácido sulfuroso y sulfito (36).—La acción física general de estos reactivos, es hacer soluble el medio ligante (lignina y hemicelulosas), dejando las fibras de celulosa sueltas. La acción química es menos clara, pero el ácido sulfuroso parece actuar en dos direcciones, una de hidrólisis y otra de sulfonación. La sulfonación, por adición de iones del ácido sulfuroso a grupos no saturados de la lignina, al igual que la reacción con los grupos aldehidos, juega un importante papel, si bien el hecho de que pueda tener lugar la hidrólisis ácida es también muy importante. La proporción de ácido sulfuroso libre, ejerce una influencia dominante sobre la producción y carácter de la pulpa que resulta, y se ha observado cómo la velocidad de formación

(35) HAGGLUND. Recent Progress in the manufacture of Pulp. *Z. Angew. Chem.* (1939), 52, 325.

(36) MILLER y SWANSON: *Ind. Eng. Chem.* (1925), 17, 843.



de azúcares viene dada por una curva paralela, a la que daría la hidrólisis por ácidos minerales.

La velocidad de reacción para trabajos en gran escala, es relativamente, lenta, debido al tiempo necesario para que el líquido penetre en la masa a desintegrar. La velocidad puede ser modificada, por variaciones de temperatura, de concentración de sulfuroso, o por variación de la presión (37), si bien en la práctica técnica, sólo es modificable la temperatura de trabajo. Cuanto más baja pueda ser la temperatura a emplear para separar los constituyentes no celulósicos, la pulpa obtenida tendrá mayor fortaleza.

Existen tres modificaciones del proceso al sulfito: la de MITSCHERLICH, en que se mantiene un calentamiento indirecto durante un gran período de tiempo; la de RITTER-KELLNER, en que se verifica un calentamiento directo a una alta temperatura, durante un tiempo más corto; y, por último, el proceso de «viva cocción». En los viejos métodos el sulfuroso total variaba del 2 al 5 %, y en cambio la tendencia moderna es, de ácidos fuertes y altas presiones, de tal modo que es frecuente utilizar lejías del 7 al 10 %. El sulfuroso combinado no debía ser menos del 1 % al estado de bisulfito de calcio o magnesio.

Producción de pulpa por la acción de sosa cáustica.—La lignina, en este proceso, es separada como compuesto de sodio soluble. La experiencia ha indicado que requiere más del 20 % de sosa, expresado sobre muestra seca, para producir una pulpa satisfactoria, tanto que en la práctica se utilizan disoluciones del 25 al 35 %. El proceso es relativamente corto; cuando se utiliza una alta temperatura, por ejemplo de 170 a 180°, se requiere de una a dos horas. El tiempo de cocción depende de que se quieran pulpas más o menos blanqueadas. La producción es de un 40 %. Las maderas duras requieren menos tiempo (cerca de cuatro horas) y menos álcali que las maderas de coníferas, tal como la de abeto, que requiere de 6 a 7 horas. Se podría seguir el proceso de deslignificación, por sucesivos análisis de metoxilo.

Proceso al sulfato.—Los desechos de aserrar (aserrín) o recortes de madera, son ordinariamente usados en este proceso. El antiguo tipo de digestor rotatorio, pero de circulación externa del líquido, por acción de una bomba, es ahora el que más se utiliza. El calentamiento externo también ha sido reemplazado por el vapor directo, con la ventaja de mantener constante la concentración de reactivo.

El líquido de cocción, se hace mezclando lejías negras de las primeras cocciones y líquidos recaustificados procedentes de la planta de recu-

(37) MILLER, SWANSON y otros: *The Chemistry of the Sulfito Process*.



peración. El sulfato de sodio, añadido durante el ciclo de recuperación, es reducido a sulfuro, durante la incineración y fusión, debiendo éste equivaler al 25 % o 33 % de la alcalinidad total.

Una típica carga industrial sería ésta: madera (22-25 % de humedad), 37 metros cúbicos; lejías blancas (9'2 % de sosa; 3'2 % de sulfuro sódico), 7 metros cúbicos; lejías negras, 3'8 metros cúbicos. Las cocciones son más cortas que en el proceso del sulfito. Las temperaturas hasta 180°; el tiempo normal, de 5 a 6 horas, es reducido hasta 3 horas en algunas instalaciones.

Las pulpas al sulfato pueden producirse actualmente, en muy buenas condiciones de blanqueabilidad y calidad.

Este proceso es idéntico en su parte técnica al de la sosa, y desde el punto de vista técnico sólo se diferencia de aquél en que para la recaustificación, en vez de agregar carbonato sódico, se usa el sulfato que es más económico. Este proceso es debido a DAHL, que lo propuso en 1883. Conviene además, para la caustificación, añadir del 20 al 25 % de cal viva. En la calcinación, el sulfato sódico en presencia de sustancias orgánicas carbonizadas, se transforma parte en sosa cáustica (como ocurre en el proceso de Leblanc) y en parte en sulfuro sódico. Se diluye la masa con agua y ya se tiene una nueva lejía que contiene sulfato, sulfuro y carbonato, y que puede ser empleada directamente en el autoclave.

Se puede emplear también sulfuro sódico, que ataca menos la celulosa que la sosa y que da mejor rendimiento. Como producto secundario, de las lejías, se puede obtener aceite de trementina en la proporción de cerca de medio kilogramo por metro cúbico de leño; también puede producirse furfural, etc.

Las ventajas de este proceso están en la acción más moderada del sulfuro sódico y en la influencia favorable del poder reductor de éste; se tiene en consecuencia, un mayor rendimiento, un menor coste y una elaboración más rápida. Se utiliza para maderas de las coníferas y da un acelulosa fuerte, útil para la elaboración de papel de embalaje.

Se consumen 60 kilogramos de sosa por metro cúbico de leño tratado, a 5-6 atmósferas de presión. Se necesitan 15 kilogramos de sulfato de sodio por cada 100 kilogramos de celulosa, para compensar pérdidas. En la operación de blanqueo se emplea el cloruro de cal, utilizándose de 10 a 12 kilogramos de éste por cada 100 kilogramos de celulosa, con una pérdida en fibra del 8 al 10 %.

Y, por último, describiremos a continuación el proceso al cloro, pues será para nosotros, objeto de estudio detallado, dado que parece ser el más útil para el tratamiento del esparto.



Proceso al cloro (38).—A fines de 1872, R. C. MENCIER y A. E. DAVIES habían patentado un procedimiento que utiliza la acción del cloro, seguida de tratamientos sucesivos en disoluciones alcalinas débiles. Pero aquel proceso, como otros semejantes propuestos entonces, no tuvieron aplicación industrial, y el uso del cloro quedó limitado al proceso de blanqueo. En 1919, CATALDI propone el uso de cloro gaseoso para la extracción de celulosa, mientras DE VAINS y PETERSON proponen el uso de disolución acuosa de cloro.

En el método de DE VAINS la materia bruta, convenientemente preparada, es desmenuzada, y sometida a la acción de sosa cáustica a la presión de 4 atmósferas, durante poco más de cuatro horas en autoclave a calentamiento indirecto y con circulación continua de la lejía. Después se hace la separación de la lejía; la masa sometida a un buen lavado es llevada a un desfibrador donde, es reducida a una masa semipastosa; es después depurada pasándola a los absorbedores y separadores, y, por último, es diluída con agua. Entonces es pasada al clorurador por medio de una bomba de velocidad regulable. Simultáneamente con la pasta se introduce en el aparato de reacción la cantidad necesaria de agua de cloro. La masa se tiene en continuo movimiento por acción de una bomba hasta que todo el cloro se ha absorbido. Este tratamiento con cloro dura de veinte minutos a una hora y media. Se procede luego a un lavado a fondo en aparatos adecuados, y después de ello la pasta es tratada de nuevo con una solución débilmente alcalina, que disuelve los compuestos clorurados, neutralizando a su vez el clorhídrico formado en el clorurador. La pasta así tratada es lavada y blanqueada mediante cloruro de cal, lavada de nuevo y pasada a la prensa de pasta o a la máquina continua.

De las lejías de desecho, se pueden recuperar las sales sódicas con un tratamiento a base de sulfuroso. Las sustancias no celulósicas precipitan y se separan por filtración, mientras el líquido separado es una solución de sulfito y bisulfito de sodio. Según la patente, para blanquear cien kilos de pasta, se necesitan 24 kgs. de cloruro sódico, que por electrolisis darían el cloro necesario para la cloruración, produciéndose además doce kilos de sosa cáustica de los cuales, diez sirven para el tratamiento alcalino y los otros dos para el segundo tratamiento. Este proceso se ha utilizado en Francia para el papel Benges y Lanceh, y también en España.

La patente de CATALDI hace uso del cloro gaseoso. El leño preparado como en los otros procesos, o solamente desmenuzado si se trata de albardín, esparto, paja, etc., es introducido en lixiviadores conveniente-

(38) POMILIO: *Cellulose by chlorination*, *Ind. Eng. Chem.* (1939), **31**, 657.



mente revestidos en el interior de materiales resistentes a la acción del NaOH y del cloro. Se somete a un tratamiento débil con una solución variable, según el material a tratar y según la concentración de la lejía. Terminado este tratamiento, el material lixiviado se lleva al clorurador, previa desecación en aparatos adecuados para el yute, paja, etc. En los cloruradores, por medio de aspiradores se produce primero un cierto grado de vacío y después se introduce el cloro gaseoso, después se envía el gas a presión. La ventaja de este procedimiento está en la mayor penetración del gas.

La masa es después abundantemente lavada y sometida a una nueva solución alcalina igual a la que había actuado en el primer tratamiento, pero por un tiempo un poco inferior, ya que esta segunda lixiviación tiene sólo la misión de alejar los incrustantes que, por acción del cloro, se han hecho solubles en los álcalis y en el sulfito de sodio. La celulosa es de nuevo lavada y se escurre, siendo blanqueada con cloruro de cal o hipoclorito de sodio o calcio.

El ingeniero POMILIO fundó en 1920 una fábrica de celulosa, en colaboración con la fábrica de sosa electrolítica de Bussi y con otra de Nápoles. En esta última, se usaba como materia prima los residuos de cáñamo, pero la fábrica fué cerrada después, porque la celulosa salía muy cara. Según los datos de Pomilio, se necesita para producir cien kilos de celulosa el siguiente consumo: Gas cloro, 12 kgs.; carbón, 15 kgs.; cloruro de cal, 6 kgs.; sosa, 5 kgs.; y cerca de 230 kgs. de paja ó 200 de madera, según el contenido de celulosa.

P. WAENTEG y W. GIERJSCH en Alemania, en 1920, patentaron otro procedimiento de extracción de celulosa al cloro. El leño debe de ser tratado durante una hora a ebullición con NaOH al 0'5-1 %. La masa que se obtiene debe ser bien lavada y comprimida, y todavía húmeda, sometida a la acción del cloro al estado gaseoso a temperatura ordinaria y a presión de seis atmósferas durante cuatro horas. Un lavado final con agua separa las materias incrustantes del leño. Para obtener una celulosa pura y blanca se tiene un fuerte consumo de cloro que en parte se puede recuperar bajo forma de ClH puro.

Todos los procesos al cloro están influenciados del precio al cual se pueda tener este gas, el cual comienza a ser ahora un peso muerto, residuo de la industria de la sosa cáustica electrolítica.

El proceso electrolítico al cual se refiere la patente de Kellner, en 1885, no ha tenido ninguna aplicación industrial, si bien es muy interesante. Obtiene la celulosa por vía electrolítica, mediante la descomposición del ClNa. Bajo la acción de la corriente se tiene la emigración del Na al cátodo, con formación de sosa cáustica que ataca los incrustantes



y saponifica las sustancias resinosas del leño, y a su vez, el cloro emigra al ánodo, donde se forma un compuesto oxigenado de cloro, inestable, dotado de fuerte poder decolorante, que junto a un sucesivo ataque a los incrustantes, blanquea la celulosa obtenida. La corriente debe ser invertida a intervalos, para hacer llegar a la materia leñosa contenida en los recipientes esta segunda acción.

El proceso Kellner va estupendamente para pequeñas cantidades, pero para tratamientos industriales, los gastos de mantenimiento de aparatos y el coste elevado no deja cubrir del todo las ventajas que este método representa.

Varias modificaciones intentadas de este procedimiento no han significado ventajas apreciables.

El método de extracción de POMILIO es, en esencia, el de CROSS y BEVAN, realizado industrialmente, en los últimos años. U. Pomilio hace observar que tan largo retraso en la aplicación industrial de este método, de laboratorio, ha de atribuirse al hecho de que los hombres que lo intentaron anteriormente no tenían todavía los conocimientos necesarios del manejo y uso en gran escala del gas cloro, o los especialistas de este gas no eran duchos en la tecnología de la celulosa.

El uso del gas cloro en la industria de la celulosa es debido a la gran afinidad que posee este elemento para con la lignina que representa entre los distintos materiales que acompañan a la celulosa en todos los vegetales, el compuesto de más difícil separación, sobre todo, si se quiere evitar la degradación de ésta, que puede generar sustancias coloreadas que las fibras absorben y son después difíciles de eliminar.

La gran capacidad de reacción con la lignina se debe a la existencia en ésta de grupos oxhidrilos, más o menos metilados y a la de dobles enlaces, a la presencia de cadenas laterales y a la de núcleos aromáticos. Podrán formarse por ello combinaciones mono- y poli-clorosustituídas, llamadas cloroligninas solubles en álcalis y algo en agua.

Durante la cloruración con gas cloro, si ésta es conducida técnicamente, aun en presencia de humedad, con pH netamente ácido y manteniendo la temperatura dentro de ciertos límites (70 a 80°) no se verifica oxidación, como podría suponerse.

Cuando, por el contrario, se utiliza cloro disuelto en agua, el comportamiento es muy distinto, por formarse ácido hipocloroso de neta acción oxidante, motivo principal por el cual todos los procedimientos para la extracción de la celulosa, a diferencia de los de blanqueo, basados en el empleo de cloro en disolución acuosa, han tenido escasa aplicación y desastrosas consecuencias directas e indirectas: directas en las distintas fábricas que con dichos procedimientos se construyeron en Francia,



Chile, etc., e indirectas también, porque estos repetidos fracasos tuvieron una repercusión desfavorable sobre los demás empleos del gas cloro, por la confusión que se originó en la industria del papel, confusión todavía muy difundida, a pesar de lo mucho que se ha escrito sobre la diferencia entre cloro elemental y cloro activo por autorizadas fuentes científicas y a pesar del resultado completamente opuesto de las industrias que utilizan este gas, en una u otra forma, tanto que en el momento actual, todas las fábricas existentes que aplicaban el de DE VAINS, han abandonado el agua de cloro, sustituyéndola por cloro gaseoso, lo que por la diferente tecnología equivale a renovar completamente buena parte de sus instalaciones.

Según indica el Dr. J. J. Fox (39), del Instituto Cross y Bevan, el agua sólo ocasiona un entorpecimiento, supone un gran consumo de ésta, dada la poca solubilidad del Cl_2 (sólo un medio por ciento), y además el cloro se halla formando hipocloroso, que ejerce una violenta acción oxidante, degradando la celulosa, sobre todo cuando actúa en un medio aproximadamente neutro, como ha sido establecido por CLIBBENS RIRGE en el Instituto Shirley, hace unos cuantos años.

El cloro en solución acuosa, podemos decir con CONSTANZI (loc. cit.) que no es un reactivo apropiado para los procesos de extracción de la fibra y de su elementalización; puede, por el contrario, encontrar útiles empleos cuando se quiere eliminar las últimas trazas de lignina presentes y que pertenece a los procesos de blanqueo.

OBTENCION DE CELULOSA DEL ESPARTO (40)

Dos procesos de los descritos son los que se han empleado principalmente en la industria para la obtención de celulosa, a partir de la fibra de esparto. Son estos, el proceso a la sosa (método inglés) y el proceso al cloro (método italiano), utilizados respectivamente en Inglaterra e Italia, preferentemente. Estos dos países van a la cabeza en el aprovechamiento del esparto. Italia es país típicamente productor de esta fibra, principalmente en sus colonias. Inglaterra es país típicamente importador de esta

(39) J. J. Fox, 37 Reunión de la Sección Técnica de la Asociación de Fabricantes de Papel. *The World's Paper Trade Review* (1938).

(40) MARIO LENZI: *La Cellulosa*, pág. 128. Firenze (1940).



fibra, para usarla en la elaboración de pasta de papel, obteniendo algunas calidades selectas de éste, muy adecuado para fototipia; por ejemplo, el papel del periódico «The Times», es a base de celulosa de esparto. España, en cambio, siendo uno de los principales productores de esta fibra, en el mundo, ha tenido abandonada esta industria; así, una fábrica que parece ser existió en Murcia, allá por el 1864, desapareció hace ya mucho; después se montó una fábrica en San Juan de Mozanifar (Zaragoza), con todos los adelantos modernos, y posteriormente se hizo, por la Papelera Española, una buena instalación en su fábrica de Rentería, y en tiempo más recientes se hicieron algunos otros proyectos, por ejemplo, en San Sebastián funciona una fábrica que utiliza el procedimiento a la sosa, con rendimiento del 45 % en celulosa bastante degradada. El papel fabricado de celulosa de esparto, ha sido llamado «papel pluma» o «papel alfa», siendo muy apreciado.

Procedimiento a la sosa para obtener celulosa de esparto.—Debe comenzarse para la elaboración con un cribado del material, para separar así raíces, hierbas y otras impurezas que le acompañan, y mediante un ventilador se elimina el polvo. Se somete a lixiviación en un autoclave fijo, de un diámetro de 1'5 a 2 metros y una altura de 2'50 a 3 metros, agregando una lejía de sosa que contenga de 14 a 16 kilogramos de sosa del 60 %, disuelta en 400 a 450 litros de agua, por cada 100 kilogramos de esparto. La duración del macerado es de 6 a 8 horas a la presión de 1/2 a un 1/3 de atmósfera. La circulación de la lejía se hace automáticamente, por efecto del propio vapor de cocción.

Se puede recurrir al proceso Ungerer, que sigue un camino inverso. Antes del tratamiento en el lixivador conviene someter el esparto a una trituración, haciéndole pasar por unos rodillos escalonados. Se facilita así la penetración de la lejía en la fibra y así se reduce el tiempo de la lixiviación.

El esparto lixiviado y lavado en holandesas lavadoras, se desfibra después en otra holandesa y blanquea, con 100-150 kgs. de cloruro de cal por 100 kilos de esparto. Después de seca la pulpa, se estira en hojas, como para la celulosa normal. Este método exige una fuerte cantidad de combustible para la recuperación de la sosa.

La celulosa de esparto en Inglaterra.—Como hemos dicho, Inglaterra va a la cabeza entre los productores de celulosa de esparto, utilizando para ello el método a la sosa, que por ello suele llamarse método inglés. Describiremos los procesos que se siguen en las fábricas inglesas.

Las operaciones principales que comprende la preparación de pasta de esparto son: Primero, la limpieza del esparto; segundo, el lejido; tercero, desfibrado o deshilado; y cuarto, blanqueo.



Primero. La limpieza del esparto es absolutamente necesaria, para quitarle todo el polvo o impurezas, procedentes del transporte por ferrocarril o barco, y que se alojan fácilmente en el interior de las hojas, ordinariamente arrolladas sobre sí mismas, siendo muy importante realizarlas con gran cuidado cuando tienen polvo de carbón, que ensucia extraordinariamente las pastas y dificulta luego su blanqueo, a pesar de los lavados a que se les someten. La limpieza se practica mecánicamente en un aparato, que consta de dos troncos de cono concéntrico separados por un espacio de 20 centímetros, de los cuales el exterior es fijo y el interior se mueve girando alrededor de un eje horizontal a una velocidad de 200 vueltas por minuto. El cono exterior tiene una rejilla para la salida del polvo, que es aspirado por un ventilador, y el esparto que entra por una tolva, recorre el espacio comprendido entre los dos conos a favor de unas púas colocadas según varias generatrices del cono interior y en una del exterior, saliendo por el extremo opuesto ya limpio y partidas las hojas por efectos de la rotación y de las púas. Este aparato puede limpiar una tonelada métrica de esparto por hora, consumiendo una fuerza de ocho caballos. Es conveniente después de esta limpieza, quitar al esparto las hierbas, algunos trozos de raigón y de la copa que siempre vienen mezclados con él y producen luego en el papel manchas transparentes; esta limpieza se hace a mano por mujeres, haciendo que el esparto, después que se mueva lentamente, quede extendido lo mejor posible.

Segundo. El lejiado del esparto se hace a presión, con sosa cáustica, y tiene por objeto disolver las sustancias pécticas, grasas, etc., separándolas de la celulosa. Es conveniente que la lejía no tenga más que una pequeña cantidad de carbonato no cáustico y que esté exenta en absoluto de cal, pues se forma un peptato cálcico insoluble que es imposible de eliminar después; es necesario, pues, que la sosa tenga un grado de causticidad por lo menos del 95 % y que esté clarificada y decantada para evitar la menor traza de cal. El esparto exige un 12 % de su peso de lejía a una presión de 3 atmósferas, para que se verifique bien la separación de la celulosa; un lejiado excesivo produce en la pasta grumos o «botones» que dan un papel de mala calidad, y cuando es escaso quedan materias incrustantes que hacen difícil el desfibrado e imposibilitan el blanqueo. Las lejiadoras que se emplean para el esparto son verticales y fijas y se hace circular con ellas la lejía por la misma presión del vapor empleado en la cocción. Entre ellas se emplean:

a) La de circulación por tubo central, que se compone de una caldera cilíndrica cerrada por dos tapas hemisféricas; en el arranque de la inferior hay un falso fondo perforado y en la envolvente cilíndrica dos



puertas que sirven para la carga y descarga del esparto. Un tubo central lleva el vapor hasta cerca del fondo de la lejiadora y entre éste y otro disolvente sube la lejía hasta la parte superior, desde donde cae sobre el esparto empujado por el vapor.

b) Sistema Koerting.—Sólo se diferencia del anterior en que la circulación de la lejía se consigue por medio de un inyector Koerting.

c) Sistema Sinclair.—En este aparato la lejía, en vez de subir por el espacio que queda entre el tubo de vapor y el que la envuelve, sube por dos espacios dispuestos entre las paredes de la caldera y un palastro delgado que se roblona a ellas, con lo que se obtiene la ventaja de una circulación mucho más rápida. La carga de las lejiadoras es pesada por el gran volumen que ocupa el esparto después de limpio; hay, por tanto, que comprimirlo fuertemente para que no ocupe mayor espacio del necesario. Lo mejor es introducir primero una cierta cantidad de lejía, abriendo enseguida la llave del vapor hasta que se produzca su circulación; después se introduce poco a poco el esparto, empujándolo con una barra, y en cuanto entra en contacto con la lejía hirviendo se ablanda y comprime con gran facilidad. Basta entonces echar el resto de lejía, cerrar la puerta de carga y dar al vapor toda la presión. Se conoce el fin de la operación cuando se rompe fácilmente la fibra apretándola con la mano, y una vez terminada (3 a 4 horas), se baja la presión, se saca la lejía parda, echándola en un depósito adecuado y se da un primer lavado al esparto, introduciendo agua en cantidad suficiente.

Es interesante en toda fábrica de pasta, recuperar la lejía ya usada, no tan sólo por economía, sino también por imposibilidad de deshacerse de ella vertiéndola en ríos, arroyos, acequias, etc. La recuperación produce una economía de más del 50 % y se practica por evaporaciones de efecto múltiple, como lo son los de PERRIN, SCOTT y otros, cuya descripción puede encontrarse en obras especiales.

Tercero.—Después de uno o dos lavados, se practica el desfibrado del esparto ya directamente en fibras o ya pasando antes por un aparato muy análogo a la limpiadora y que practica un desfibrado lento entre las filas de púas de que van provistos los dos conos, fijos y móvil. Pase o no el esparto por este aparato en las pilas se verifica un batido, por medio de las láminas biseladas, pero no cortantes que lleva el tambor giratorio y de las que van sujetas al fondo de la pila; conviene al principio favorecer la circulación por medio de palas de madera y prolongar el lavado hasta que el agua salga clara y no contenga materias verdosas, así como hasta que las fibras bien aisladas tengan una coloración amarillo verdosa. En esta operación se producen con frecuencia botones en la masa procedentes de la acumulación y arrollamiento de las fibras, siem-



pre que el lejiado se haya hecho en malas condiciones. Por el aspecto microscópico no es fácil distinguir las fibras mal lejiadas o insuficientemente lavadas, y las que están en condiciones para obtener buena pasta para papel.

Cuarto.—La pasta de esparto se blanquea tratándola por el cloruro de cal en proporción de un 14 % de su peso, con lo que adquiere un tono blanco ahuesado, debido a las sustancias colorantes propias de la planta, así como a las lejías pardas, y que ordinariamente no se le quita, aunque podría hacerse, forzando la cantidad de cloruro o lavando la pasta con agua ligeramente acidulada con ácido sulfúrico o someténdola dos veces a la acción del cloruro con un lavado intermedio. La operación se practica bien en las mismas cajas desfibradoras después de un lavado ligero, o bien en pilas especiales de gran capacidad provistas de paletas helicoidales y que funcionan del mismo modo que las desfibradoras. También puede verificarse el blanqueo en cajas escurridoras análogas a las que se emplean en todas las fábricas de papel.

Quinto.—Operaciones complementarias son: a) la limpieza de la pasta, es decir, la eliminación de las porciones mal cocidas, por medio de depuradores; consisten estos últimos en una caja de doble fondo a la que se imprime un movimiento de vaivén combinado con otro de vibración del falso fondo, para que se expulsen las partículas más gruesas y las fibras útiles sean aspiradas por el doble fondo a un sifón especial; b) la preparación de hojas de pasta para su transporte; se practica en una prensa provista de cajas de aspiración y hay que tener gran cuidado en no secarlas por completo, pues se endurecen de tal modo que pierden todas sus propiedades, conviniendo que queden siempre con un 35 % de agua, embalándolas después de modo que no pierdan su humedad. Es bastante práctico el sistema de disponer las hojas en rollos, en vez de cortarlas, empaquetándolas como el cartón. Conviene también utilizar un aparato que recoja la pasta que se escapa por las mallas del prensa-pasta, a causa de la pequeña longitud de la fibra de esparto.

Ya dijimos al principio cómo Inglaterra es un país típicamente importador de esparto, que lo dedica para la fabricación de pasta de papel. Daremos unos datos de las cantidades importadas por este país en los años 1895, 1900, 1901, 1902, 1903 y 1907, que aunque algo anticuados, nos dan una idea del volumen de éstas y mercados. Las cantidades vienen dadas en toneladas métricas:



Procedencia	1895	1900	1901	1902	1903	1907
España . .	60.629	50.520	47.050	56.777	48.879	43.073
Argelia . .	68.979	90.869	67.940	63.663	63.974	99.179
Tripolitania	44.968	39.198	45.205	46.925	32.716	—
Túnez . .	11.660	19.568	33.639	30.900	32.456	60.625
Varias . .	172	125	103	27	64	—
Totales .	186.408	200.280	193.933	198.292	179.089	242.523

Si Inglaterra, teniendo que importar la materia prima, ve ventajas en esta fabricación, con muchísima más razón podría España, desarrollar esta industria, con producción a pie de fábrica.

La celulosa de esparto en Italia (41)—En Italia, dada la relativa riqueza de esparto de las colonias, el Gobierno encargó al Dr. LEVI, director de la Estación Experimental del Papel de Milán, para hacer los estudios con objeto de buscar el método más adecuado, técnica y económicamente, para disfrutar de esta materia prima en la producción de celulosa.

El método mejor parece ser el de Cataldi, o sea, el tratamiento con cloro, y los primeros resultados pronto hicieron concebir grandes esperanzas para la solución del problema técnico. El coste del esparto líbico, debido en gran parte a la deficiencia del transporte, y al excesivo coste de la elaboración, hizo que la Fábrica de Nápoles, proyectada en 1922, que empleaba paja, esparto líbico y residuos leñosos, y también trapos usados, cerrara en 1926, después de haber producido 34.870 quintales de celulosa, de los cuales 21.863 fueron vendidos al exterior. Los resultados fueron antieconómicos, pero indicaron el camino a seguir; posteriormente se han montado otras plantas con resultados más optimistas.

Es quizás Italia, la nación que más se ha preocupado de la utilización de diversas materias primas para la producción de celulosa en régimen autárquico, y siendo un país típicamente productor de esparto y de alfa, se comprende que haya estudiado bien el empleo de estas fibras.

El Dr. Levi, propuso como más aceptable el de Cross y Bevan, consistente, como es sabido, en un tratamiento con cloro, precedido y seguido de un tratamiento alcalino. La celulosa que se obtiene es de óptima calidad, tanto que es pagada a sobre precio respecto a la de otras procedencias.

Próximo a Nápoles estaba en construcción una planta, sistema Pomilio

(41) MARIO LENSÍ: loc. cit.



de la Societá Cloro-Soda para la producción de celulosa de alfa, y en proyecto otra fábrica que surgiría junto a la presa de Ferrara, para la producción de celulosa de paja, esparto, etc., con una capacidad de unos 60-70.000 quintales métricos.

Al hablar del proceso al cloro en general, se describió muy detalladamente, por lo que no lo hacemos ahora. Se dijo que POMILIO fundó en 1920 una fábrica de celulosa en colaboración con la fábrica de sosa electrolítica de Bussi y con otra de Nápoles, usando como materia prima el esparto.

Obtención de celulosa en el laboratorio.—Desde un principio creímos como más conveniente el método de cloración y éste ha sido el que hemos estudiado más detenidamente.

Se puede decir que nosotros hemos empleado siempre el proceso de Cross y Bevan, aunque variando las condiciones cada vez. Los ensayos, numerosísimos, se han hecho sobre muestras de esparto crudo, cocido y picado, habiendo podido comprobar el mayor rendimiento y la mayor facilidad de preparación con el uso de esparto picado, como es natural, dada la más fácil penetración del cloro. Tenemos clarísima evidencia de las observaciones de Constanzi sobre diversidad de actuación del cloro gas y cloro acuoso, pues en las innumerables pruebas ha habido tiempo de comprobar cómo la deslignificación tenía lugar en uno o dos procesos de cloración seca o casi seca, seguida de los correspondientes tratamientos, y como por el contrario, la lignina era obstinada frente al cloro cuando la fibra estaba excesivamente húmeda después del tratamiento alcalino.

Se consiguieron muchísimas muestras de celulosa, todas ellas de un excelente aspecto, aunque cada una de ellas con su matiz especial, debido a las pequeñas variantes seguidas.

Se obtuvieron los siguientes resultados, expresados en celulosa desecada al aire por 100 gramos de fibra.

M.		Peso fibra	Peso celulosa	Rendimiento	Observaciones
1	Esparto crudo	130 grs.	70 grs.	53'84 %	3 cloraciones
2	» »	180 »	101 »	55'55 %	
3	» »	35 »	22 »	62'85 %	
4	» cocido	25 »	14 »	56'00 %	fibras separadas sin clorar
5	» »	170 »	80 »	47'05 %	
6	» »	100 »	61'5 »	61'5 %	
7	» »	19 »	12'31 »	64'7 %	
8	» picado	200 »	142'00 »	71'0 %	
9	» »	150 »	90'00 »	60'0 %	
10	» »	130 »	82'00 »	63 %	



Teniendo en cuenta las malas condiciones en que trabajábamos, ya que utilizábamos una simple cacerola como lixivador, que transformábamos en autoclave, tapando y sobrecargando la tapa; para clorar, utilizábamos unos quitasatos de tamaño medio, para desfibrar una varilla, ... podemos decir que los resultados obtenidos son muy aceptables. Para no repetir mucho las cloraciones, hacíamos la separación mecánica de las fibras no atacadas, por ello el rendimiento en celulosa no responde a la disponible.

Hemos hecho un ensayo, con un procedimiento mixto entre el llamado al sulfato y el de cloración. La lixiviación primera la hacemos con álcali adicionado de sulfuro sódico, y tuvimos unos excelentes resultados. Resulta una celulosa de un aspecto algodonoso, incluso sin necesidad de una segunda cloración y sin llegar al proceso al sulfito, es decir, que de seguirlo nos hubiera resultado una magnífica celulosa, blanca y no muy degradada, debido a la menor crudeza del tratamiento. Este proceso queremos estudiarlo en el laboratorio, con más detenimiento.

En un principio no disponíamos de autoclave, por lo que no pudimos estudiar aquellos métodos que utilizan presiones superiores a la normal, no obstante presuponemos el buen resultado de esto, ya que bastaba tapar la vasija agregando un contrapeso, para que la primera cocción alcalina hiciera más fácil el ataque por el cloro, con el consiguiente acortamiento en la duración del proceso total. En relación con esto, ya hablaremos en otra ocasión, aunque fuera de los límites de este trabajo.

Características de la celulosa obtenida.—La celulosa obtenida por el método de Cross y Bevan, no es celulosa pura, pero representa una fracción definida de hidratos de carbono, resistente al cloro.

La celulosa Cross y Bevan contiene, junto a hexosanas, tipo manna, sustancias productoras de furfural (pentosanas, etc).

Para tener una idea de la celulosa resistente o celulosa alfa, algunos determinan las pentosanas y dan la celulosa como «libre de pentosanas». La corrección no es exacta, pero la determinación de furfural es de un gran valor para un examen de celulosa aislado. La cantidad de mannas presentes, es pequeña ordinariamente, por lo que no es necesario considerarlas.

Para un examen completo se recomiendan las siguientes determinaciones:

a) Determinación de furfural y metilfurfural, y cálculo como pentosanas.

b) Determinación de alfa, beta y gamma celulosa. La fracción de alfacelulosa aun retiene sustancias productoras de furfural, pero con todo es quizá la característica más importante, para definir el contenido en celulosa normal de un material. Si fuera necesario, podría determinarse la proporción de furfural en dicha fracción.

c) Cenizas. Estas suponen ordinariamente menos del 0'4 %.



d) Lignina. Aunque en pequeñas cantidades, suele retenerse en la celulosa, alguna lignina. La determinación se hace por el método ordinario, con uso de sulfúrico del 72 %.

e) Determinación de viscosidad.

f) Determinación de humedad.

Nosotros sólo hicimos algunas de estas determinaciones. Las describiremos según el orden en que las realizamos:

Determinación de alfa-celulosa.—Los términos α -, β -, γ -celulosa introducidos por Cross (1940) y por Jentgen (1911) se refieren al fraccionamiento de una celulosa por acción de sosa fuerte. La fracción insoluble es alfa-celulosa, las otras quedan disueltas. La beta-celulosa reprecipita por acidificación, mientras la gamma-celulosa permanece soluble. La alfa es del mismo orden de resistencia que la celulosa de algodón.

El proceso de determinación consta de tres partes: a) maceración; b) dilución y c) determinación de las cantidades de las tres fracciones.

Procedimiento. Tres gramos de pulpa son bien mezclados con 35 ml. de sosa al 17'5 % ($d = 1'197$ a 15°) y después de 5 minutos se añaden otros 40 ml., gradualmente en proporciones de 10 ml., durante 10 minutos. Se deja a 20 grados durante 30 minutos, y filtra después de haber mezclado bien con 75 ml. de agua a 20 %. El filtrado es pasado varias veces hasta que pasa claro. Después de lavar con 750 ml. agua, se deja durante 5 minutos sumergido en 40 ml. de ácido acético del 10 %, aplicando de nuevo succión y lavando hasta reacción neutra. La celulosa es desecada a los 105° pesando de hora en hora hasta peso constante. Este tiempo se abrevia por uso de alcohol y éter,

El filtrado es acidificado con 30 ml. de acético glacial. El precipitado de beta-celulosa se coagula por calentamiento en baño maría. Se separa por filtración, deseca y pesa. La gamma celulosa suele obtenerse por diferencia. Hay casos en que la proporción de gamma celulosa es superior a la de beta y entonces se determina volunéticamente ésta y por el contrario, la beta celulosa por diferencia.

He aquí algunos resultados donde expresamos sólo la proporción de celulosa semejante a la de algodón, o sea, celulosa alfa.

Muestra	M. húmeda	M. anhidra	Celulosa	α -Celulosa %	Observaciones
Cel. Cross I	2'0033	1'8892	1'4880	78'76	5'69 % hum.
» » I	2'1143	1'9940	1'5662	78'54	5'69 % »
» » II	2'1227	2'0335	1'6037	78'86	4'20 % »
» » II	2'0864	1'9988	1'5411	77'1	4'20 % »
» Sosa	1'9788	1'9277	1'4512	75'69	4'40 % »

Se observa una gran coincidencia con los valores que aparecen en «The methods of Cellulose Chemistry» en cuanto a la celulosa obtenida por el método de cloración, que siempre debe contener mayor cantidad



de celulosa alfa que la preparada por cualquier otro método. En el citado libro dan una riqueza de 78'8 % para la de cloración y sólo el 72'7 % para la del proceso a la sosa. Nosotros encontramos para ésta última una riqueza de 75'6 %.

Existen diversas patentes para enriquecer celulosa en la fracción alfa, casi todas a base de tratamientos alcalinos. Se pueden preparar así linters artificiales semejantes en composición y en apariencia a los de algodón.

Para obtener estos linters artificiales (42) se transforma la celulosa de cualquier procedencia (conseguida por alguno de los procesos descritos) en álcali-celulosa por tratamiento con sosa del 18 % aproximadamente. La álcali-celulosa se exprime fuertemente y se trata de nuevo con disolución alcalina, menos concentrada, hasta llegar a conseguir que no se transporte más sustancia orgánica. Entonces se sumerge en agua, se centrifuga, obteniéndose siempre celulosa del mismo tipo, cualquiera que sea el origen. La celulosa así obtenida se confunde por sus propiedades y composición, con los linters de algodón y puede substituirles en todos los casos. Han sido empleados con magníficos resultados en la preparación de seda artificial, obtención de nitrocelulosa, acetato de celulosa para películas, etc.

Existen otros métodos de ennoblecimiento de celulosa que siguen otros caminos, por ejemplo, tratamientos sucesivos con disoluciones muy diluídas de bisulfito y sosa bajo presión, y así otros varios.

Determinación de viscosidades.—OST (1911) fué el primero en utilizar medidas de viscosidad para la celulosa. GIBSON y JACOBS (1920) introdujeron el viscosímetro de esfera. JOYNER (1922) comprobó la técnica de Gibson, estableciendo la necesidad de excluir el aire y la luz de las disoluciones. FARROW y NEALE (1924) desarrollaron un método para determinar viscosidades en el algodón, comprobando cómo ésta varía con el ataque físico o químico, calificándola de prueba textil de calidad. CLIBBENS y GEAKE (43) (1928) introdujeron un método de gran sencillez, para uso industrial.

Las determinaciones se hacen en el llamado Reactivo Schweitzer o líquido cuproamoniacal, para cuya preparación se han descrito numerosos métodos. Mientras Clibbens y Geake lo obtienen oxidando el cobre con aire en presencia de amoníaco, así como también sigue camino parecido JOYNER (44), otros parten del sulfato de cobre del que precipitan el correspondiente hidróxido y lo redisuelven en la menor canti-

(42) F. PATERNÓ: *Cellulosa e linters artificiali*, Palermo, 1931.

(43) CLIBBENS y GEAKE: *J. Text. Inst.* (1928), 19, 79T.

(44) JOYNER: *J. Chem. Soc.* (1922), 121, 1511, 2395.



dad de amoníaco (método de Gibson, Spencer y Mc Call) (45); también existe un método que utiliza la electrolisis de amoníaco concentrado con electrodos de cobre, pero este método da disoluciones hasta con 2 grs. de ácido nítrico por litro, lo cual es perjudicial.

Preparación.—Utilizamos métodos a base de sulfato de cobre. A una disolución de éste, se añade cloruro amónico y luego sosa en ligero exceso, el precipitado azul es fuertemente lavado sobre lana de vidrio y cuando se necesita se redisuelve en amoníaco de $d = 0.92$. El precipitado se conserva muy bien sumergido en disolución de glicerina al 10 %.

Se prepararon disoluciones al 2 % de distintas celulosas. Se utilizaron: algodón bruto, algodón hidrófilo, celulosa de Cross y Bevan, obtenida de esparto crudo, otras de esparto cocido y también de esparto picado. Igualmente preparamos disoluciones con otra de procedencia industrial, obtenida por el método a la sosa. Se determinó en cada caso el tiempo que tarda una bolita en recorrer un mismo camino, pero a través de distinto medio viscoso. Las determinaciones se hicieron de manera muy defectuosa, ya que utilizamos como viscosímetro una bureta vulgar, y tomábamos el tiempo de paso de la bolita de vidrio por dos de las divisiones. Sólo pretendíamos un estudio comparativo, nada de medidas absolutas. Además, las determinaciones se hicieron en presencia de aire, con el consiguiente peligro de oxidación y degradación de la celulosa. Actualmente, pretendemos hacer un estudio mucho más científico, empleando atmósfera inerte, a base de nitrógeno, del cual no disponíamos antes. Aparte queremos hacer una preparación de reactivo concienzuda, y tomar todo género de precauciones en las determinaciones. De los siguientes datos, aunque defectuosos, puede seguirse algunas consecuencias útiles. Los datos que se expresan son los tiempos de caída, para el reactivo y disoluciones.

<i>R. Schw.</i>	<i>Alg. bruto</i>	<i>Alg. Hidróf.</i>	<i>C. Cross crudo</i>	<i>C. Cross cocido</i>	<i>C. Cross picado</i>
1'2 seg.	9'3 seg.	4'5 seg.	2'2 seg.	2'4 seg.	4'0 seg.
1'2	9'2	4'4	2'2	2'3	4'1
1'3	9'2	4'2	2'1	2'3	4'3
1'3	9'1	4'2	2'2	2'1	4'3
1'2	9'0	4'2	2'1	2'2	4'2
1'2	9'2	4'2	2'2	2'3	4'2
1'4	9'2	4'3	2'2	2'3	4'2
1'2	9'2	4'2	2'2	2'3	4'2

La Celulosa Cross procedente de esparto picado presenta una gran viscosidad debido a que con una sola cloración nos quedó bien designificada. Estará, por tanto, poco degradada.



Humedad.—Las celulosas obtenidas tenían al cabo de unos 30 días de su obtención y después de haber estado al aire durante este período las proporciones de 3'80 %, 3'83 % y 4'15 %, respectivamente.

Determinación de pentosanas.—Ya hicimos referencia al hablar de la determinación de pentosanas sobre la fibra, a un trabajo nuestro, en que dábamos cuenta de las realizadas. En él, se expresan los valores conseguidos para éstas, tanto para la fibra como para la celulosa. Operamos sobre la celulosa obtenida por nosotros, según ya se indicó, por un proceso basado en el de Cross y Bevan, con algunas modificaciones. Se admite ordinariamente que en el proceso de cloración se conserva el contenido en pentosanas, en tanto que en la obtención alcalina se arrastran materias productoras de furfural. De DORÉE recogemos la siguiente tabla, en la que queda de manifiesto la presencia de un mayor contenido de pentosanas en la celulosa al cloro, que en la preparada por el procedimiento a la sosa. No obstante, ya veremos que nuestros resultados no coinciden del todo con este punto de vista.

La citada tabla es la siguiente:

Celulosa del esparto aislada por:		
	<i>Proc. italiano, cloro</i>	<i>Proc. inglés, cloro</i>
Pentosanas	20'04	14'57
α -Celulosa	78'8	72'7
β -Celulosa	13'9	21'5
γ -Celulosa	7'3	5'8

Para nuestra celulosa al cloro obtuvimos valores algo inferiores a los de la tabla, en tanto que la celulosa a la sosa, procedente de una papelera, nos dió valores muy superiores a los de la misma tabla, si bien algo inferiores a los datos de Hirst y colaboradores.

Para abreviar resumimos los valores medios obtenidos para una y otra celulosa:

Celulosa al cloro: 10'49 % de furfural . . . 17'83 % pentosanas
 Celulosa a la sosa: 10'26 % de furfural . . . 17'44 % pentosanas

Valores que se han dado en relación, con celulosa desecada al aire que contenía un 4 % de humedad, es decir, que equivalen, respectivamente, al 18'57 y 18'16 % si se refiere a celulosa anhidra.

Si comparamos la proporción de pentosanas que han permanecido en la celulosa, se comprende que hemos de desistir de la idea absoluta de que en el proceso de cloración se conservan las pentosanas.

Respecto a las celulosas separadas, no es preciso insistir en la buena



calidad que presenta, y en la posibilidad de sustituir con ella incluso al algodón en multitud de empleos. La celulosa de esparto tiene sus características especiales, y así agregada a pastas de otra procedencia, les comunica elasticidad, suavidad, poder absorbente para las tintas, recibe muy bien la impresión, tanto tipográfica como de heliograbado, y, en general, basta decir que es muy parecida al algodón. Por el contrario, la celulosa obtenida de la paja de cereales, da al papel blanco, dureza, carteo, superficie uniforme, y en sus restantes cualidades se parece a la que se separa del lino. Con mezclas de estos dos tipos de celulosa, y celulosa de madera, pueden obtenerse todas las calidades de papel imaginables.

La obtención de celulosa de esparto, es más sencilla que la de las pajas. España no es un país de bosques abundantes, por ello la autarquía española de la celulosa, debe ir dirigida al empleo de pajas y esparto, que deberán beneficiarse en las mismas papeleras, dejando a la importación, aquellas pastas especiales, que por sus cualidades no pudieran ser sustituidas.

Pero, únicamente podría ser factible una industria de pasta propiamente dicha, en el caso de considerarla como verdadera industria química. No sólo han de tenerse en cuenta los factores ordinarios (situación, energía, primeras materias, etc.), sino que los esfuerzos deben dirigirse hacia una explotación integral de todos los componentes o productos posibles, de la materia prima empleada, tales serían cera, furfural, lignina, celulosa, y otros de que ya hablaremos.

En resumen, que la celulosa no sería el único producto, sino uno de los numerosos. La compensación económica, de los productos anejos, permitiría el tratamiento adecuado de aquélla, pudiendo obtenerse celulosa de distintos grados de pureza, hasta llegar a la más ennoblecida, de aplicaciones especiales. Ya hablamos algo sobre la obtención de linters artificiales, capaces de ser nitrados (46), como el algodón o utilizables en la fabricación de seda artificial.

Aprovechamiento de la cera de esparto.—Ya hemos hecho referencia a las ceras de esparto en dos ocasiones, a lo largo de este trabajo. Una de ellas al considerarla como constituyente de interés, después al hablar de su determinación cuantitativa, y ahora lo haremos concretándonos a su aspecto técnico.

La utilización de sustancias céreas, quizás sea una de las más antiguas necesidades de la industria, pequeña o grande. Los manantiales de estas sustancias, en cambio, no todos son antiguos. Así, por ejemplo,

(46) HEUMAN, PETERSON y otros. *Chem. Abs.*, (1932), 1438.



muchísimas ceras de origen animal o vegetal se utilizaron siempre, pero hoy en día es preciso agregar a estas fuentes esenciales, otra gran fuente, como es el petróleo, y aunque no de su cuantía, muchísimas plantas que nunca fueron tenidas en cuenta, son hoy utilizadas para la extracción de su cubierta cérea protectora. Aquí, queda de lleno enmarcado el esparto, con su cera, física y químicamente parecida a la de candelilla, como ya dijimos, aunque sus características no son exactamente iguales.

Respecto a su extracción, también hablamos de los trabajos realizados por algunos autores, e indicamos las pruebas que nosotros también hemos hecho, para ver de elegir el disolvente más adecuado. También dijimos, cómo los extractos son de distinto aspecto según el disolvente empleado. La cera extraída con bencina y con alcohol, es muy clara, porque es pobre, o está exenta de materias bituminosas. La extraída con benceno y tricloroetileno, es muy oscura. Se ha observado también que el tricloroetileno es el medio de extracción más conveniente, mientras el alcohol da un rendimiento más pequeño. Si la extracción se hace con mezcla acetona-alcohol, se obtiene una masa bastante pura, porque contiene hasta 1'2-1'7 % de un residuo oscuro, semisólido, soluble en agua, constituido por sustancias pectínicas, que no se evaporan al desecar. Se ha podido determinar el contenido en ceras, extrayendo con tricloroetileno y usando después como disolvente de grasas y de la resina, alcohol de 70 %. La parte de la masa primitiva que no pasa a la disolución, en este tratamiento por alcohol diluido, puede disolverse en bencina ligera caliente, de cuya disolución, por evaporación del disolvente, se obtiene cera pura.

Naturalmente, que la extracción de cera del esparto, teniendo en cuenta su rendimiento máximo de un 4 %, no es del todo proceso de interés, ahora bien, si en vez de tratar la fibra tratáramos el polvo desprendido, bien en el majado, o bien en el simple transporte, la cosa cambia, ya que el polvo, formado especialmente por la capa externa, se lleva la mayor parte de la cera. Un poco después de la primera Guerra Mundial, se intentó en Inglaterra extraer el polvo, con bencina, separando así hasta un 30 % de una cera, que se conocía en el comercio con el nombre de «Cera de fibra». La industria inglesa se limitaba a extraer la cera de esparto con bencina ligera, como ya se hacía para la preparación de la cera de lino, obteniendo ceras con constantes químicas y físicas bastante variables. Sin embargo, el rendimiento es muy inferior al que podía esperarse, porque durante el transporte a grandes distancias no se cuida suficientemente la recogida del polvo de esparto, lo cual supone notables pérdidas. No obstante, Gran Bretaña parece que sigue aprovechando esa cera.



En Italia, el esparto, procedente de Libia, y en pequeña cantidad también de Cirenaica, se trata, según el proceso al cloro-sosa, para la extracción de celulosa. El polvo que se forma en las diferentes fases del procedimiento, se recoge convenientemente por aspiración con ventiladores y hasta ahora se ha venido exportando a Alemania, en donde se extrae la cera que llega al comercio con el nombre de «Cera dura de vegetal». Precisamente, sobre este polvo de origen italiano, es sobre el que LUDECKE ha realizado sus investigaciones, para encontrar un método de extracción que permitiera mejorar en cantidad y calidad la cera, y a la vez pudo fijar así, como ya indicamos, al tratar de las ceras como constituyente, entre qué límites oscilaban los valores de las constantes físicas, en dependencia con el método utilizado en la extracción.

Como ya hemos referido repetidamente, la cera de esparto es muy parecida en sus propiedades a la cera de candelilla, y también lo ha de ser en sus aplicaciones. La cera de candelilla se extrae de una planta (*Pedilanthus pavonis*), que habita en las regiones secas del norte de Méjico y sur de Texas. Para la extracción se hierve con agua acidulada con sulfúrico. La planta queda sumergida, mientras la cera fundida pasa a la superficie, y puede transvasarse a un tanque de plomo, contiguo. Por ebullición se separa el agua y posteriormente el residuo céreo ya seco. Se produce, de un 1'5 a 3 % de cera, respecto a planta desecada al aire. Es posible, obtener la cera por extracción con disolvente, pero la economía de este proceso es discutible.

La cera de candelilla y la de esparto, son ceras duras, que contienen, como ya dijimos, casi un 50 % de hidrocarburos con pequeñas cantidades de ésteres y ácidos libres.

Los principales usos de la candelilla, y por tanto de la cera de esparto, serían: para el papel carbón, para abrillantar suelos, para cremas de automóviles, calzado u otros objetos, pero incluso podría utilizarse en gomas de mascar, cueros de lujo, bujías, cementos, barnices, composiciones aislantes de la electricidad, discos de gramófono, celuloideos, etc. También puede servir para mezclarla con otras ceras, con objeto de reblandecerlas (47).

Pensemos en la importancia que tendría un aprovechamiento de la cera de esparto en España, país de materia prima abundantísima. Los Estados Unidos, importan de Méjico, cera de candelilla por un valor de 9'6 millones de libras. El precio de venta recientemente era de 38 centavos la libra, si bien la cera refinada alcanzaba un precio de 64 a 66 centavos la libra.

(47) Ch. J. MARSEL: *Chem. Ind.*, (1950), 563.



Recientemente, en España se hacen algunos intentos de aprovechamiento, aparte de los estudios que nosotros realizamos con el mismo fin. No hemos podido recoger el texto de una patente, recién concedida (48), pero estimamos que no diferirá el método reivindicado, de los procesos clásicos, al menos en su parte fundamental. En su día, ya daremos cuenta de nuestros estudios sobre esta materia, y quizá propongamos un método muchísimo más simplificado que hasta los que hoy en día figuran, así como hablaremos del nuevo sistema de extractor, que estamos ensayando, para cuando deseen utilizarse disolventes, especialmente cuando interese hacer la extracción muy en caliente.

La cera, normalmente sale oscurecida, pero al igual que se hace con la cera de carnauba y con la de candelilla, puede pensarse en un proceso de refinado, blanqueando, bien por tierra de infusorios o carbón activo, por un oxidante químico, tal como el ácido crómico, o bien según otros procesos que, probados en parte, nos proponemos continuar ensayando.

El esparto como fibra textil.—Podemos calificar de actual la aplicación del esparto como fibra textil, para la confección de hilados gruesos, que se tejen para formar las harpilleras, que luego cortadas y cosidas convenientemente han suplido la falta de saquerío de yute. Por ello, la elaboración a base de esparto, ha quedado reducida a las mismas fábricas yuterías, que antes importaban su materia prima de la India, y que ahora casualmente, por la necesidad, han encontrado ésta, casi a pie de fábrica. Pero este nuevo empleo del esparto ha provocado una ampliación, e incluso creación de nuevas fábricas de picar y como consecuencia de ello son muchos los intentos de mejora en el proceso de majado. Hay tendencia, a buscar alguna máquina ablandadora y picadora, que destierre a los mazos, que tanto hacen sufrir a la fibra.

El esparto llega a las yuterías picado, y allí se clasifica convenientemente. Sufre primero un proceso de ablandamiento, pasando a través de unos pares de rodillos (62 generalmente), con estrías helicoidales, que le prensan, rociando simultáneamente con aceites emulsionados en agua, con lo cual la fibra sale ablandada, engrasada y humedecida. Después de fermentar de 24 a 36 horas, queda uniformemente aceitada, y dispuesta para el cardado, donde quedará con sus fibras sueltas y paralelizadas, a la vez que limpias. El cardado suele hacerse en tres etapas: cardado rompedor o abridor, cardado en basto (grueso) y cardado fino. Las operaciones se hacen en cardas adecuadas. Como la mecha resultante no es del todo uniforme, es preciso proceder al peinado y simultáneo

(48) A. MINGARRO y R. MARTÍNEZ: *Nueva Industria química* (1950), V, 88.



estirado, en las llamadas manuales. El peinado total se hace en dos máquinas: la *manuar basta*, con peines de púas de acero, espaciadas, gruesas y largas; y la *manuar fina*, con púas más delgadas y juntas. Un nuevo peinado sufrirá la mecha, en la llamada *mechera*, que peina, estira y retuerce ligeramente, para que resista más en las *máquinas de hilar* (continuas, de aletas), que estiran muchísimo más, hasta conseguir el adelgamiento adecuado, retuercen y por fin lían en carretes el hilo producido. (De un metro de mecha, de la que sale en la carda fina, resultan unos 135 metros del hilo corriente en la fabricación de sacos).

Los carretes resultantes aun han de devanarse y volver a arrollarse, en las *canilleras* y *bobinas*, para formar, respectivamente, canillas (en forma de cilindros sin alma, que se emplean para formar la trama en el tejido) y *bobinas* (con alma, de unos dos kilos cada una, que sirven para la urdimbre).

Conseguidas las canillas y bobinas, comienza el proceso de tejido, con las máquinas usuales, urdidor, telares, calandra..., y ya en el caso de los sacos, corte, cosido y embalaje.

Hasta ahora el inconveniente está en que no se han conseguido hilos suficientemente delgados que conserven adecuada resistencia, resultando demasiado gruesos y pesados, para algunas clases de tejidos, diferentes de los utilizados en saquería.

Los fabricantes de maquinaria textil se esfuerzan por conseguir máquinas especiales para el trabajo del esparto (49).

TECNOLOGIA FUTURA DEL ESPARTO.

Quizá sea un título algo pretencioso a primera vista, pero queremos darle un significado muchísimo más modesto. Sólo quisiéramos permitirnos hacer algunas sugerencias, sobre aplicaciones que vemos como posibles, unas veces a consecuencia de nuestros resultados experimentales, y otras por simple deducción, del estudio comparativo de nuestra materia prima, respecto a otras, con las que muestra analogía química. Nos referiremos en este capítulo a dos puntos fundamentales, que serán: el esparto como poderosa materia prima, y el aprovechamiento de los subproductos de su elaboración para los diferentes usos, dejando

(49) *El esparto y su economía*. (Op. cit.), pág. 241.



para un último capítulo, las posibilidades de ennoblecimiento de la fibra como tal, que permitiría una utilización más extensa en la industria textil, ya que una mayor resistencia haría que nuestra fibra abundante, nunca pudiera verse pospuesta por otras de importación.

El esparto como materia prima.—Naturalmente, ahora prescindiremos de las dos grandes aplicaciones del esparto, que hoy en día ya son realidad, la fabricación de celulosa y la extracción de ceras, aun cuando esta última no está del todo extendida, y más bien ha de considerarse como un proceso de aprovechamiento de subproductos del esparto.

Las aplicaciones que sugerimos son consecuencia de la propia naturaleza química del esparto. Veremos, por tanto, nuevas aplicaciones debidas a su celulosa, a sus pentosanas, a su lignina...

Aplicaciones debidas a su celulosa: Hidrólisis y sus posibilidades. La celulosa, como polisacárido que es, por el proceso llamado de hidrólisis, puede desdoblarse en los monosacáridos integrantes. Este proceso fué estudiado por primera vez por Braconnot, en 1819, sobre la madera, con vistas a un mejor aprovechamiento industrial. Aunque el proceso químicamente es único, la hidratación, la forma de realizar el desdoblamiento es muy variable, y en efecto, son numerosos los métodos propuestos, aunque no todos igualmente aceptables.

Fácil era pensar, en la posibilidad del esparto (dada su gran riqueza en celulosa), como preciosa materia prima para este proceso de sacarificación. Las aplicaciones posteriores de los azúcares ya es cuestión aparte, y también hablaremos de cuál pudiera ser el uso más aceptable, si para alcohol, si para levaduras...

Los procesos industriales, de hidrólisis, se diferencian entre sí, ya por el agente hidrolizante o ya por las condiciones de actuación. Unos métodos utilizan el ácido sulfúrico, tales como los de: Braconnot (1819), Arnould (1854), Simonsen (1894), Hagglund (1914), Kressmand (1915), Meunier (1922), Scholer (1929), Giordani-Leone (1939); otros emplean ácido clorhídrico, como los de: Cahoe (1912), Willstätter (1913) y Bergius (1931), utilizan anhídrido sulfuroso, a 150°, como el de Classen (1900) y el de Ewend y Tomlison (1909), si bien difieren en las concentraciones, y también en las temperaturas de actuación. Tampoco faltan métodos con otros agentes hidrolizantes, tales como el de Hóch y Buhnek que utiliza fluorhídrico gaseoso, a presión reducida, o el de Guinot, que emplea la mezcla ácido fórmico-sulfúrico (50).

Respecto a la concentración de los ácidos se han dado opiniones muy variadas, y así mientras, por ejemplo, Hagglund, utiliza sulfúrico del

(50) V. VILLAR, *ION* (1947), VII, 532.



0'4 %, Giordani-Leone, recientemente, emplea sulfúrico del 40 %, y Braconnot, utilizó sulfúrico del 100 %. Respecto al ácido clorhídrico podría decirse, casi lo mismo, si bien predominan las preferencias por el del 40 % (Willstätter, Bergius).

Respecto a las posibilidades que en estos procesos pueda encontrar el esparto, no hay duda.

Con este motivo hemos procedido a hacer algunos ensayos semi-industriales, de la hidrólisis del esparto. Se nos presenta la necesidad de ver cuál es el agente hidrolizante más idóneo en este caso. Y no daremos ahora datos respecto a estas cuestiones, puesto que aún los tenemos incompletos, pero el hecho es, que la hidrólisis se realiza con muy buenos rendimientos.

Los azúcares reductores resultantes en la hidrólisis son: una hexosa (glucosa), y una pentosa (xilosa), con alguna molécula de arabinosa. Basta recordar lo que dijimos al hablar de la celulosa y hemicelulosas para saber en qué proporción se encuentran estos reductores.

En el proceso de hidrólisis es preciso tener en cuenta cuál ha de ser el posterior uso del hidrolizado.

En realidad, como se demuestra en los trabajos de M. MEUNIER (51), en la sacarificación, tienen lugar dos reacciones sucesivas: en la primera, hay fijación de agua y formación de azúcares solubles, casi paralelamente, y aunque con una velocidad inferior, tiene lugar una segunda reacción, de deshidratación. Esta segunda reacción, muy compleja, origina, de una parte productos volátiles, tales como alcohol metílico, furfural, ácido fórmico, etc., y de otra, compuestos más fijos, como los ácidos levulínico y húmico, que quedan en el residuo. Se comprende que esta segunda reacción debería evitarse si lo que pretendemos es, obtener bien azúcares a separar o para utilizarlos en la fermentación alcohólica. Las razones no son sólo por deseo de obtener más rendimiento, sino que más importante es el entorpecimiento que pueden provocar estos productos secundarios.

En el procedimiento de Giordani-Leone, se defiende un tratamiento previo del material celulósico, con ácidos diluidos a unos 150°, durante 30 minutos, con objeto de eliminar las hemicelulosas, pentosanas, taninos, que no dan azúcares, capaces de sufrir la fermentación alcohólica, y por el contrario dan productos (furfural, tanino), que impiden, aun en pequeñas dosis, la fermentación normal.

También hemos realizado, en este sentido, tratamientos del esparto, a 150° en autoclave, con ácidos clorhídrico o sulfúrico, de concentracio-

(51) M. MEUNIER: *Memoria presentada a la Academia de Ciencias*. París (1922).



nes variables; hemos preparado series completas, en las que las muestras son tratadas con ácidos del 0'5, 1, 2, 3, 4, 5... hasta el 15 %, tanto de sulfúrico como de clorhídrico, estudiando en las muestras resultante, el furfural y reductores producidos, en comparación con el contenido total de celulosa, sometiendo las muestras de esparto, después de lavadas, a una hidrólisis total de sus hidratos de carbono.

Pretendemos estudiar con detenimiento en nuestros laboratorios, en la escala semiindustrial, los métodos de Meunier o de las degradaciones múltiples, el de percolación de Scholer y el de Bergius. Las descripciones, bastante detalladas, pueden verse en un trabajo de CH. BERTHELOT (52).

Conseguida la hidrólisis, los azúcares podrían ser destinados, bien a cualquier tipo de fermentación, para utilizar los productos en ellas originados, o bien, simplemente, para servir de medio nutriente, a las levaduras, con objeto de utilizarlas como alimento.

a) *Fermentación del hidrolizado*.—Conseguida la hidrólisis hasta los correspondientes monosacáridos, y neutralizada la acidez o tamponado el medio al pH óptimo, el caldo puede prepararse convenientemente, para sufrir la fermentación pretendida. La más importante, es la llamada fermentación alcohólica, que tiene lugar por la acción de una levadura (*Sacharomyces cerevisiae*, *Sacharomyces ellipsoideus*...). Las levaduras ordinarias provocan exclusivamente la fermentación de las hexosas, dejando inalteradas las pentosas, que es preciso no hayan pasado a furfural, puesto que éste inactivaría la acción de aquéllas. Cuando la fermentación se dirige en el sentido del alcohol también tiene lugar la formación de otros subproductos útiles (2'5-4 % de glicerina, o también aceites de fusel). De cada 100 kilos de glucosa se obtienen unos 48'5 kilogramos de alcohol, aproximadamente. Según esta proporción, para el caso del esparto, que como en su día dijimos, nos daba por hidrólisis una proporción mínima de glucosa de un 45 % aproximadamente, podría suministrar nos 22 kilogramos de alcohol por 100 kilos de esparto, y si tenemos en cuenta toda la glucosa disponible, podría producir alrededor de 30 kilos por cien de muestra.

El plan de trabajo para una industria de fermentación aplicable al esparto, sería: Prehidrólisis para retirar las pentosanas, que posteriormente serían transformables en furfural, hidrólisis o sacarificación de la fibra desprovista de pentosas, transformación del azúcar en alcohol, por medio de la levadura y destilación y purificación de dicho alcohol.

La misma fermentación alcohólica, podríamos dirigirla de manera

(52) CH. BERTHELOT: *L'Hidrolyse des matières cellulosiques*.—*Act. Sc. et Ind.*, París (1943).

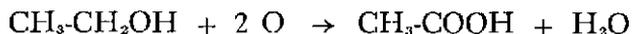


que el producto fundamental en vez de ser alcohol, fuera por ejemplo etanal, que en realidad es uno de los productos intermedios de la fermentación, que bastaría ir retirándolo, por formación de la combinación bisulfítica, con producción simultánea de glicerina.

También podría pensarse en una sacarificación de tipo diastásico, que originaría un sustrato adecuado para la fermentación, y nutritivo a la vez para la levadura, aunque por el bloqueo debido a la lignina, el proceso aquí no sería muy fácil.

Las vinazas residuales son valioso alimento para el ganado, pues tienen mayor contenido en nitrógeno, que la materia prima original, y por lo tanto un mayor poder nutritivo.

Como vemos, la fermentación alcohólica tiene lugar por la acción de levaduras. Pero también algunos tipos de bacterias son capaces de ocasionar fermentaciones de interés. Así, el «bacterium aceti» transforma el alcohol en ácido acético:



Actúa a unos 30° y en presencia de sustancias nutritivas ricas en oxígeno.

También es posible la transformación de la glucosa en ácido láctico, por las bacterias lácticas, especialmente por el «bacillus acidificens»; esta fermentación, dada la gran sensibilidad de dichas bacterias, a la acidez, se paraliza para más del 1 % de ácido láctico libre; en la industria se recurre al procedimiento de ir neutralizando el ácido a medida que se forma, mediante carbonato cálcico. El ácido láctico así conseguido en grandes cantidades, se utiliza para productos alimenticios, en la panificación, en la elaboración de la cerveza, en la industria textil, etc.

Las bacterias butíricas, son capaces de transformar el ácido láctico, en ácido butírico.

También podrían transformarse los azúcares de hidrólisis, en acetona y alcohol butílico, mediante el «bacillus macerans», a unos 40° de temperatura.

También los caldos azucarados, pueden ser pasto de los mohos, (ficomietos propiamente dichos), cuyas esporas invaden la atmósfera, y que cuando encuentran medio donde germinar, así lo hacen, provocando el llamado «enmohecimiento». Actúan oxidando y desdoblado las moléculas orgánicas. No son apreciados en las industrias de fermentación, pues consumen innecesariamente las sustancias nutritivas, pero en cambio son la base de la creciente industria de los antibióticos. (Con gran



frecuencia nuestros caldos, aparecían poblados de colonias, de los géneros «*aspergillus*» y «*penicillium*»).

Aun cabría ocasionar, la fermentación cítrica por la acción del «*bacillus niger citrianus*», que, tiene lugar en presencia de carbonato cálcico (53).

b) *Obtención de levaduras alimenticias.*—Las levaduras son sintetizadoras biológicas de albúminas y grasas, de modo que ya podemos presuponer la importancia que su obtención tendrá. En este sentido el alcohol pasa a ser producto secundario. Es quizá para esta síntesis de albúminas, el empleo más moderno a que han podido destinarse los productos de la sacarificación. FINK y LECHNER (54), indicaron que mediante microorganismos, del tipo «*torula utilis*» podría lograrse la conversión de la glucosa y eventualmente de diversas pentosas en sustancias albuminoideas de gran valor nutritivo (el «Hefe», de los alemanes). Para la orientación preferente hacia el crecimiento de levaduras, han de agregarse a los caldos de hidrólisis, otras sustancias, como son los fosfatos y las sales amónicas y magnésicas.

El valor nutritivo de estos piensos a base de levaduras, es comparable al de los cereales. Para el caso de la madera, el rendimiento en levadura es de un 25 % sobre muestra seca, en el caso del esparto este rendimiento será superior. Pudiera ser, que en períodos de alza no fuera económico dar al esparto esta utilización, pero sí que sería una importante salida, en el caso de gran oferta, nivelando así los precios nacionales. En cambio, en toda época sería importante proceso, si actuáramos sobre los desperdicios, de fábricas de picado y cardado.

Pero no termina la posibilidad de aplicación de estos alimentos, en su utilización como forraje, pues su riqueza en vitaminas, explica la tendencia a convertir esta industria en una verdadera producción de alimentos, con destino también al hombre (55).

En este campo trabajamos con el deseo de conseguir resultados aceptables, ya que vemos bastantes posibilidades.

Hemos hablado aquí de la utilización de los caldos de fermentación con tendencia a que las levaduras sea el producto fundamental. Pero en realidad lo que puede hacerse es asociar ambos procesos, y aun cuando sea el alcohol el producto fundamental, utilizar las pentosas que quedaron en las malazas, sin fermentar por la acción de los *sacharomyces*, o bien las pentosas que se separaron en la prehidrólisis, si ésta se realizó, para la siembra de las levaduras del género «*torula*» y análogas.

(53) F. A. HENGLERIN: *Compendio de tecnología química*. Barcelona (1945).

(54) FINK y LECHNER: *Bioch. Z.* (1935), 23, 278.

(55) M. TOMEO: *Temas forestales. (La madera como alimento)*. C. S. I. C., Zaragoza (1943).



En un trabajo relativamente reciente, KURTH (56), estudia la actuación de tres levaduras: la «torula utilis» número 3, «mycotorula lipolytica» (P-13) y «hansenula suaveolens» (Y-838), sobre las melazas residuales de una fábrica de alcohol, de azúcar de madera. Son capaces de actuar sobre las pentosas y ácidos. El rendimiento en levadura («torula») seca, puede exceder en el 50 % al peso de azúcar consumido, lo que indica que asimilarán para su desarrollo, otros componentes, aparte de los azúcares. En el crecimiento de la levadura es factor importante, la suficiente aireación. Con una aireación adecuada, el azúcar asimilable es consumido por la «torula» en 18 horas. Ya hemos referido la capacidad de estas levaduras para utilizar los ácidos de la disolución, provocando un cambio del pH inicial, que era 5'0, hasta uno final de 7'5-8. El desarrollo de las levaduras en la disolución va acompañado del depósito de substancia mineral, principalmente de carbonato cálcico, y una substancia amorfa, análoga a la lignina.

La proporción de levadura debe ser tal que forme una suspensión, de casi el 1 % en volumen, es decir, un mililitro de levadura precipitada por cada 100 de disolución.

Para el estudio sobre la «torula utilis» número 3, Kurth preparó el medio de xilosa, a base de 50 ml. de melazas y 50 de disolución al 1 % de xilosa, y el de arabinosa a base de 50 de melazas y 50 de disolución al 1 % de arabinosa. El caldo ha de ser adicionado de algunos nutrientes, que en este caso fueron, un 0'1 % de urea y un 0'05 % de $\text{PO}_4\text{H}_2\text{K}$.

Estamos en espera de hacernos de una cepa seleccionada de estas levaduras, con ánimo de estudiar convenientemente, esta nueva aplicación de las melazas de la fermentación alcohólica, para el caso del esparto.

Aplicaciones debidas a sus pentosanas.—En verdad este apartado debía entrar en el anterior, puesto que las pentosanas forman parte de la celulosa, e incluso en la hidrólisis ya hemos hablado de que a partir de ellas se originan pentosas, que si bien no son fermentescibles, frente a algunos microorganismos, sí que lo eran frente a otros, como por ejemplo la «torula utilis». Pero no es esta la aplicación a que queremos referirnos, sino precisamente pretendemos hablar de casi lo contrario, ya que vamos a tratar de la producción provocada de furfural, formación que debía evitarse cuando los azúcares se destinaban a la fermentación.

De nuestros análisis repetidos sobre pentosanas, y formación de furfural, llegamos a la conclusión de que del esparto podría separarse alrededor de un 12'5 % de este aldehído, valor superior al de muchas de las materias primas usuales. Frente a las pajas de cereales, tiene la ventaja

(56) E. F. KURTH: *Yeast from Wood Sugar Stillage*. *Ind. Eng. Chem.*, 1946), 38, 204.



de su menor volumen, aunque naturalmente constituye inconveniente, su mayor precio. Pero no perdamos de vista la idea, de que este empleo podría ser utilísimo en casos de bajo precio, para la fibra buena, pero siempre sería ideal la utilización, como materia prima, de los desperdicios, fibras estropeadas, cortas, poco resistentes, etc. Y aquí tenemos que hacer una llamada, que es la gran importancia, que tendría como materia prima para furfural el polvo de esparto. De él hemos realizado la determinación de pentosanas, encontrando que el contenido en ellas es superior al de la fibra en general, produciendo valores en furfural por encima del 14'2 %. Si tenemos en cuenta su relativamente, poco volumen, se comprende que es inmejorable esta orientación, para las grandes cantidades de polvo y otros residuos, de las fábricas de picado y cardado. Además, aquí cabe pensar en un aprovechamiento en serie y total, del citado polvo. Podría empezarse por la extracción o separación de las ceras, y sucesivamente seguir con la preparación de furfural, aprovechamiento de los productos de hidrólisis no destruidos en la digestión, quizá aprovechamiento de lignina residual, etc.

No necesitamos encarecer la importancia que ha adquirido actualmente el furfural en la industria química moderna. En primer lugar, es un magnífico disolvente, de los de punto de ebullición medio (P. eb. 161'5°C). Disuelve: nitro y acetilcelulosa, resinas sintéticas, resinas naturales, grasas y glicéridos, cauchos, etc. Pero además, es un disolvente selectivo, en muchos procesos de purificación o refinación, tales como los de crudos de petróleo, glicéridos, colofonias, etc., pero especialmente para separar compuestos saturados de otros con dobles enlaces. Tiene además, la ventaja de que es disolvente casi del todo recuperable (hasta un 99'5 %).

Pero la importancia del furfural, está precisamente en el horizonte que a él se abre, con los nuevos tipos de resinas sintéticas, tales como las de furfural-fenol y furfural-cresol, con índices de rotura superiores a los de las resinas hoy empleadas, por ello se harán imprescindibles en los plásticos de moldeo y abrasivos. Su alto poder dieléctrico les abre campo en la elaboración de accesorios eléctricos.

El furfural en general resinificará fácilmente con las cetonas, aminas, aldehidos, lignina, alcohol furfurílico...

El furfural puede emplearse para mejorar las propiedades de los carburantes y lubricantes, provocando un aumento en el índice de octano. También juega buen papel, como acelerador de la vulcanización del caucho.

Aplicaciones debidas a la lignina.—A lo largo de este trabajo, hemos visto cómo según el propósito, separábamos la celulosa, por solubiliza-



ción de la lignina (álcali, cloro...), o la lignina, por solubilización de la celulosa (con sulfúrico del 72 % y del 3 %, o por cualquiera de los procesos de sacarificación).

Técnicamente la lignina aprovechable, podrá aparecer en dos formas, o bien como lignina más o menos ligeramente alterada, que queda como subproducto en los procesos de hidrólisis, o bien puede encontrarse en forma de combinaciones solubles (lignina sulfonada, lignina clorada...), como subproducto de la fabricación de celulosa y papel.

La utilización de la lignina es de gran importancia, hasta el punto de que su aprovechamiento racional puede determinar que una planta de hidrólisis pueda defenderse económicamente. Pensemos que normalmente, en los materiales sometidos a hidrólisis, la lignina puede representar del 25 al 50 %. En el caso del esparto, supondría un 22 %, aproximadamente.

La aplicación más grosera, es la simple combustión, pero muchísimo más productiva sería dada su naturaleza pulverulenta, bien una semicarbonización, o bien una fusión alcalina seguida de pirogenación (57).

a) Semicarbonización a 400°.—Según este proceso, de una tonelada de lignina se obtendría, según Berthelot:

130 kgs. de alquitrán, conteniendo cresoles.
 288 kgs. de ácido piroleñoso.
 9 kgs. de alcohol metílico.
 2 kgs. de acetona.
 500 kgs. de semi-cok.

A su vez el semi-cok puede revalorizarse, bajo la forma de conglomerados, utilizando como medio ligante, bien el alquitrán de lignina, o bien melazas de celulosa, procedentes de la instalación de hidrólisis.

b) Fusión alcalina y pirogenación a 400°.—En este proceso se somete la lignina a una fusión alcalina a 300° con hidróxido sódico, con lo que se forma un lignato de sodio, soluble. La disolución se concentra, se le añade cal sodada y se pirogena a 400°. A partir de una tonelada de madera, según unos datos recogidos de Berthelot, se obtiene:

9 kgs. de alcohol metílico.
 225 kgs. de cetonas.
 7 kgs. de aceites de acetona.

Estas dos aplicaciones de la lignina, ya de por sí serían suficientes para calificarla de materia prima de interés.

(57) Ch. BERTHELOT: Loc. cit., pág. 57.



c) Aplicación de la lignina para plásticos.—Ya hablamos de la estructura fenólica predominante en la lignina. Por otro lado, sabemos que los fenoles se condensan con los aldehidos, para formar las principales resinas artificiales, es natural que la lignina tenga también esa capacidad. De este tipo es, por ejemplo, la «lignita», de propiedades dieléctricas muy estimables.

La capacidad de los oxhidrilos, para fijar alquilos, por substitución, ha sido utilizada para preparar alquil-ligninas de cualidades plásticas. En general, se denominan comercialmente «tonilitas», o «arboritas», que pueden emplearse en la fabricación del papel laminado. Una alquil-lignina particular, la butil-lignina, o «butasina», es productora de resinas muy estimadas por su resistencia al calor. Los papeles laminados a base de estas resinas son muy termoplásticos.

Los plásticos moldeables que contienen más del 47 % de lignina, resisten grandes presiones, y medios ácidos (hasta el 25 % de sulfúrico).

Las aplicaciones como aislador ya han sido indicadas para el caso particular de la lignina, pero es una propiedad bastante general, de los plásticos de lignina.

Los residuos de lignina pueden utilizarse como sucedáneos del «humus vegetal». Está extendido su empleo como abono para las patatas, y quizá fuera extensible a otros cultivos. Para estos usos se emplea principalmente la sal cálcica.

Al hablar del aprovechamiento de las lejías bisulfíticas, podremos indicar algunos otros usos, actuales o posibles (58).

Posibilidad de nitración directa del esparto.—Los tres componentes tratados últimamente, celulosa, pentosanas y lignina, son capaces de nitrarse. Por otro lado teníamos noticias de unos trabajos sobre la nitración directa de la madera (59), con posibilidad de separación de lignina, y quisimos hacer aplicación al caso de nuestra fibra, con ánimo de orientar este procedimiento en dos aspectos, uno teórico, que nos serviría para hacer medidas de la longitud de cadena de los constituyentes celulósicos del esparto, estudiando también si al arrastrar los nitratos de lignina, por sucesivos lavados, arrastramos parte de las pentosanas, o parte de la celulosa; interesa saber los grados de nitración alcanzados en la celulosa y lignina, y sobre todo es esencial el ver qué posibilidades técnicas puede tener este proceso, ya que es un hecho que la nitrocelulosa resultante está muchísimo menos degradada que cuando se separa primero la celulosa por el procedimiento que fuere, y luego se procede a la nitración.

Con nuestro colaborador F. G. Fernández, estudiamos actualmente

(58) M. LENS: Loc. cit., pág. 149.

(59) R. MITCHEL: *Ind. Eng. Chem.*, (1946), 38, 8, 843.



esta cuestión. Se han realizado nitraciones de esparto cardado, y desengrasado, con mezclas nítrico-anhídrido fosfórico, resultando en la primera ocasión una nitrocelulosa, de excelente aspecto y de un buen contenido en nitrógeno. Posteriormente hemos preparado diferentes mezclas nitrantes, variando los tiempos de nitración, para llegar a las condiciones óptimas compatibles, con una posible realización práctica. Omitimos datos, por no estar aún completos. Pero es posible que este proceso alcance importancia, con vistas, ya sea a la obtención de nitrocelulosa, o ya para una regeneración de celulosa poco degradada, si ha de emplearse para seda artificial.

Aprovechamiento de las lejías sulfíticas.—Con el nombre de lejías sulfíticas suelen conocerse, a los líquidos residuales, de las fábricas de pasta de papel. Resultan del tratamiento de la madera o pasta mecánica, por bisulfito de calcio o por ácido sulfuroso principalmente. Recordemos, que incluso en el proceso al cloro, efectuábamos tratamientos a base de bisulfito, alternados con tratamientos alcalinos. El objeto fundamental de estos reactivos es solubilizar la lignina y separarla de la celulosa, pero al mismo tiempo, estos reactivos disuelven algunos otros componentes, pentosanas, gomas, mucílagos, etc., es decir, en cierto modo se obtiene un hidrolizado semejante al de la prehidrólisis de que hablamos, como conveniente, para evitar la intoxicación de los fermentos.

A título de ejemplo, podríamos dar la composición de una lejía sulfítica ordinaria, que podría cifrarse en unos 80 grs. de lignina, 70 grs. de materias orgánicas diversas (principalmente hidratos de carbono), y 31 gramos de SO_2 combinado; todo esto para un litro de lejía. Por cada tonelada de celulosa preparada, se obtienen una media de 8 metros cúbicos de lejías negras, de las cuales podrían obtenerse, por ejemplo, unos 480 litros de cetonas.

El aprovechamiento de estas lejías residuales, fué durante muchísimos años terrible pesadilla, pues las leyes prohibieron, a los fabricantes de papel, que estas lejías se incorporaran a los cauces de los ríos o lagos, ya que su presencia era antihigiénica y perjudicial para la flora y fauna de estos lugares.

Un primer aprovechamiento fué la concentración y mezcla del concentrado, rico en substancias combustibles, con otros materiales también combustibles, tales como el polvo de carbón, dando lugar a la formación de una masa plástica, que se aglomeraba en ovoides, de gran poder calorífico. Pronto estas aplicaciones fueron protegidas por patentes.

También las lejías, formadas como hemos dicho, por las sales de los ácidos lignosulfónicos, fueron recomendadas para el rociado y conservación de carreteras. La sal cálcica, ya ha sido citada como agente fertili-



zante de gran valor para las patatas. La sal b́arica, puede utilizarse como despolarizador en las planchas negativas, de las baterías eĺectricas.

Hemos hablado de la preparaci3n de cetonas, a partir de estas lejías, basada en una fermentaci3n dirigida hacia la formaci3n de ácidos grasos, los cuales por pirogenaci3n como sal cálcica o por descomposici3n podrían dar lugar a cetonas. Por ser los azúcares principalmente a base de cinco carbonos, no podrían sufrir la fermentaci3n alcoh3lica.

De estas simples consideraciones, se llega a la conclusi3n de la importancia que ha de tener el estudio de la fermentaci3n de los líquidos residuales de las fábricas de papel, ya sean éstos ácidos o alcalinos. Aunque la fermentaci3n más normal sería la butírica, como quiera que ésta necesitaría de instalaciones especiales, podrían destinarse las lejías a cualquier otro uso, de los muchos posibles, por ejemplo el paso de las pentosas a furfural.

Recogemos unos datos de Berthelot, en los que se pone de manifiesto, el rendimiento en productos útiles que podrían conseguirse a partir del tratamiento diario de unas 500 toneladas de materias celul3sicas secas, que sería:

Alcohol etílico	35 toneladas	
Cetonas.	10 »	
Metileno	10 »	(*)
Furfural.	25 a 30	
Aceto-formiato	40 toneladas	
Aglomerados de lignina	250 »	

(*) Metano y productos gaseosos.

Es decir, con un aprovechamiento racional de los materiales disponibles, se podrían evitar muchísimas necesidades nacionales. Estas referencias de Berthelot, que el autor cita para Francia, podrían ser de completa aplicaci3n a nuestra patria, tan escasa en algunos productos.

De las lejías bisulfúricas también podría obtenerse vainillina, dada la naturaleza metoxilada y fen3lica de la lignina. El generador probable de vainillina, tanto de lignina, por digesti3n de esta con álcalis a presi3n, Estados Unidos ha adquirido gran importancia, desde 1937, la obtenci3n de vainillina, tanto de lignina, por digesti3n de esta con álcalis a presi3n, como de las lejías sulfúricas, según el procedimiento de Marathon-Howard, hasta el punto que han quedado casi desterrados los métodos de síntesis a partir de guayacol, de safrol o de isoeugenol.

Cualitativamente hemos comprobado la presencia de vainillina en las



lejías residuales de nuestras obtenciones de celulosa, en las que había tenido lugar un proceso más o menos importante de deslignificación por sulfito.

La abundancia de grupos metoxilo, que ya determinamos en su día, nos hace ver enseguida las posibilidades de obtención de metanol. Los primeros experimentos para preparar alcohol metílico se hicieron en Suecia, donde se obtenían más de 50 litros, por cada tonelada de madera.

Aunque hemos dicho que los azúcares arrastrados por el bisulfito, eran principalmente pentosas, utilizables para furfural, o para sustrato de las «torulas», el aserto no es tan absoluto, y así por ejemplo, la lejía del tratamiento de la madera con bisulfito cálcico contiene cerca del 2 % de azúcares fermentescibles. De manera, que en medio ácido débil, se siembra levadura de cerveza seleccionada, pudiendo producir en 48 horas, 50 hectolitros de alcohol de 95°, de cada 500 metros cúbicos de lejía, alcohol que podría utilizarse, incluso para substituir a la gasolina.

Las aguas bisulfíticas, pueden concentrarse totalmente, sometiendo el residuo a destilación seca, con lo cual se forman notables cantidades de mercaptanes, y además ácido acético, acetona, fenoles, guayacol, etc.

Se ha intentado utilizar estas disoluciones, para el teñido del cuero, curtido del mismo, para la preparación de colas para el papel (precipitando con estas aguas sulfíticas, otras disoluciones a base de queratina).

De las lejías sulfíticas de la celulosa, el profesor E. OLMAN, de Estocolmo, ha obtenido, materias colorantes azoicas por copulación de un diazo compuesto aromático, con ácido lignosulfónico separado, o simplemente por utilización directa de las lejías. El color que se obtiene es diverso, según la base con que se trate el compuesto, así, mientras la potasa da una coloración pardo-rosácea, el amoníaco da coloración rosa.

También de las lejías se preparan la *ligno-rosina* y *vegetalina*, que son sustancias solubles en el agua en todas proporciones, que tienen un energético poder reductor, que las hace útiles en el mordentado de la lana, con sales de cromo.

De las lejías se extrae igualmente la *lignosulfina*, líquido parduzco, desinfectante, que se pulveriza en apósitos, destinados a inhalaciones.

La depuración por vía biológica es muy lenta. Se puede efectuar una fermentación anaerobia, con intenso desprendimiento de gases: metano, anhídrido carbónico, ácido sulfhídrico..., obteniendo 750.000 calorías por tonelada de celulosa fabricada. El CO₂ producido también podría transformarse en alcohol metílico por reducción con cok, hasta CO, y posterior reducción del óxido de carbono con hidrógeno catalizado. El CO₂ puede proceder igualmente de cualquiera de las fermentaciones ordinarias (etílica, butírica, glicérica...).



La concentración de las lejías bisulfíticas es muy engorrosa, por el carácter corrosivo, por la tendencia a formar espuma, por la facilidad para depositar sustancias incrustantes (sulfato cálcico), por la gran viscosidad, en cuanto se alcanza una cierta concentración. El concentrado a 35-36° B, es un líquido muy denso, viscoso, de aspecto de cola. Continuando la concentración, al final se llega a un residuo sólido negro, llamado pez o alquitrán de celulosa, que se compone de un 80 % de sustancia orgánica, y el resto compuestos minerales, con predominio del calcio y el azufre. La pez, tanto semi-flúida como sólida, puede utilizarse como combustible en gasógeno, y el resto mineral se transforma en sales solubles. La pez o alquitrán, puede también emplearse como aglomerante, o como adhesivo, para facilitar la adherencia de los anticriptogámicos a las hojas de las plantas.

Muy estudiada está la aplicación de las aguas bisulfíticas, como ya hemos indicado, para el curtido de las pieles, a las que comunica peso y dureza (60). Con su empleo se ahorrarían grandes cantidades de tanino, y sobre todo de quebracho, que se importa actualmente, con la ventaja de que los resultados son casi mejores. Además, para los curtidos al cromo, y en la pintura de los cueros, las aguas bisulfíticas dan estupendos resultados.

Los derivados sulfónicos, tienen también importancia como detergentes, especialmente el lignosulfonato de sodio, que es muy aceptable como jabón. Se puede preparar, a partir de las aguas bisulfíticas concentradas, precipitando con cal, y tratando luego con la cantidad necesaria de carbonato sódico; se tiene un precipitado de carbonato de calcio y se separa la sal de sodio, que purificada, puede reducirse a un polvo blanco, higroscópico, muy soluble en agua, que sirve como carga activa para jabones, utilizándose además en la preparación de detergentes cosméticos, tales como lociones, jabones, líquidos, «*shampooings*», etc.

Util es su empleo como mordiente, sobre las fibras celulósicas, por su gran actividad hacia los colorantes básicos. También como mordiente para lana, en substitución de los lactatos alcalinos, y como agente protector contra las alteraciones provocadas por los agentes alcalinos sobre la lana y sobre la seda.

Más reciente son los ensayos realizados para la hidrogenación de la lignina, es decir, recientes en cuanto a orientación técnica se refiere, ya que para los primeros investigadores este proceso no tenía más interés que el de esclarecer la estructura. En los tiempos actuales, en que todos los países se esfuerzan por ser autárquicos, es natural que, sobre todo los

(60) LENSÍ: Op. cit., Ref.: *I'Giornali de Chimici* (1938).



productores de madera, hayan pensado en las posibilidades que ésta pudiera tener. Conseguida la hidrogenación del carbón, hasta carburantes, se quiso probar también en la lignina, y más que con ella, se pensó en actuar sobre las lejías bisulfíticas. La hidrogenación la han realizado, algunos investigadores, en variadas condiciones, con presión y sin ella, con catalizadores y sin ellos. Interesante en este sentido es un trabajo de BJORKMAN, en el que, junto a una revisión de la literatura, da cuenta de trabajos experimentales realizados por él (61).

Aunque el aprovechamiento de todos estos productos, derivados de la lignina, ha sido tratado un poco en general, se comprende que todo ello es aplicable al esparto con toda propiedad.

Otras aplicaciones posibles del esparto.—Además de todas las anteriores, que son aplicables a todos los materiales celulósicos, hemos procedido a la separación del aceite esencial de esparto, pues nadie duda, del característico olor de esta planta. Como quiera que en la transformación pútrida a que se somete en el enriado, han podido tener lugar transformaciones internas, pretendemos estudiar qué diferencias podrían observarse en el citado aceite esencial, según sea separado de la fibra bruta o de la enriada, ya que el olor de una y otra sí que es distinto.

Hemos hecho la separación por arrastre con vapor, y posterior extracción con éter, dada su fácil emulsión con el agua. Se separa un líquido aceitoso, pardo rojizo, de olor penetrante, no desagradable, a pesar de que durante el proceso de destilación resulta molesto el típico olor del esparto. Ya daremos en su día datos sobre este aceite, que muy bien podría encontrar aplicaciones técnicas, quién sabe si como base de perfumes, o fijador de ellos.

También estamos estudiando la fracción esteroidea de las grasas y cera de esparto, para lo cual trabajamos en la separación abundante de ella, con objeto de poder comprobar resultados nuestros anteriores, y seguir laborando para poder llegar a la conclusión de si se trata de alguno de los fitoesteroides ordinarios, o si por el contrario, es algún compuesto no clasificado, pero de estructura adecuada para ser materia prima de hormonas o sustancias relacionadas.

Por último, creemos haber observado la presencia de alcaloides. Siempre nos había llamado la atención, el hecho de que exista la esparteína, alcaloide que no tiene que ver nada con el esparto, sino con la retama («*Spartium scoparum*»), Pretendemos aislarlo y estudiarlo.

Una última aplicación, para lo inservible, sería su uso como fertilizante. En efecto, el residuo de polvo de esparto empleado en la obten-

(61) A. BJORKMAN: *Studies on hydrogenation of Sulphite Waste Liquor*, Acta politéchnica número 59 (1950).



ción de cera, o incluso el utilizado para la producción de furfural, podría en último extremo devolverse a la tierra, ya que su riqueza en nitrógeno no es despreciable. En efecto, hemos realizado determinaciones de nitrógeno, tanto sobre fibra como sobre polvo, con resultados medios muy aceptables. Sobre fibra, el porcentaje de nitrógeno fué de 0'5 %, que equivale a 3'5 % de proteínas. Sobre polvo, la proporción resultó ser de 0'4 % de nitrógeno, equivalente a 2'5 % de proteínas. Precisamente, en los escasos análisis que hemos encontrado en la bibliografía, sobre el esparto, prescinden siempre de la proporción de proteínas, idea completamente injustificada. Esta presencia de sustancias nitrogenadas, hace interesante el destino del esparto, como pasto para levaduras alimenticias, ya que como advertimos éstas consumen, además de azúcares, las sustancias proteicas.

No descartamos la idea de que parte del nitrógeno forme como heteroátomo, en algún ciclo, ya que en los ensayos preliminares de separación de alcaloides, se obtenía un producto escaso, pero que recordaba por el olor a la quinoleína o alguna otra base relacionada.

EL ENNOBLECIMIENTO DE LA FIBRA DE ESPARTO

Al hablar de la tecnología actual del esparto, incluíamos su aplicación como fibra propiamente dicha, en el campo textil, si bien prescindimos adrede, por ser más conocido, del destino usual del esparto, hacia la elaboración de cuerdas, pleitas y capachos.

Es muy conocido que para la confección de estos objetos, puede utilizarse bien la fibra bruta, tal como se coge de la planta, (esparto crudo), o bien después de desecada al aire (esparto oreado); pero más frecuente es que se someta la fibra a un proceso de putrefacción bacteriana (esparto enriado o cocido), para después, mediante una acción mecánica, conseguir el desfibrado parcial, recobrando mayor flexibilidad.

La mayor parte del esparto consumido en los usos ordinarios, ha sido sometido al proceso de enriado. El clásico proceso, se verifica sumergiendo los haces de esparto en agua corriente estancada, sujetos con piedras durante varios días, más o menos, según la estación del año, al objeto de que se disuelvan las sustancias gomosas y ceras que mantienen unida la fibra a las materias incrustantes. Este proceso, tal como se lleva, presenta muchos inconvenientes, en primer lugar, la larga duración, y por



otro lado, el hecho de que se necesite una corriente de agua, no siempre a la mano, o bien, la insalubridad que crea alrededor de las balsas, en el caso de aguas estancadas. Por otra parte, este enriado no es suficiente para dejar sueltas las fibras elementales, y siempre ha de ir seguido de una acción mecánica (majado o picado), con la correspondiente pérdida de resistencia, ya a pesar del enriado, la materia silíceá (tricomás) continúa allí, y en el majado actúa como elemento cortante.

Para el enriado de otras fibras, se han propuesto numerosos procedimientos, siempre protegidos por patentes, pero para el caso del esparto parece ser que casi, exclusivamente, se sigue la putrefacción en balsas (cocción), con el consiguiente mal olor que inunda los alrededores y con todos los defectos anejos a las aguas estancadas. Se siguen, unas veces métodos físicos, otras métodos químicos, y no faltan los procesos que pudiéramos llamar mixtos.

Haremos un breve resumen de algunos de los métodos físicos empleados para otras fibras (62).

Existe un procedimiento que utiliza las corrientes de alta frecuencia para el enriado y decoloración simultánea. En otros casos se ha empleado una corriente de alta frecuencia, en un medio acuoso y clorhídrico, para enriar y teñir simultáneamente por adición de un colorante, haciendo posteriormente un tratamiento alcalino.

La acción de la luz ultravioleta se ha preconizado, para separar substancias pectínicas, en presencia de ciertos agentes químicos, como por ejemplo ácidos diluïdos. También se tiene noticia de un tratamiento por una corriente de aire ionizado por acción de una corriente de alta tensión.

Más numerosos, y de más interés para nosotros, son los métodos químicos. Describiremos algunos de ellos brevemente:

Unas veces, es la acción de la lejía de sosa concentrada, la que es suficiente para el enriado, debido principalmente, a la formación de jabones resínicos, arrastrables por lavado.

Una patente, recomienda la utilización de sosa cáustica al 20 % fría, en la que se sumergen las fibras cortadas, por la que se hace pasar una corriente de cloro, regulando las condiciones para que se forme la menor cantidad posible de cloruro sódico. Se lava, acidula, y trata con disolución de bisulfito.

El tratamiento con sulfato amónico del 0'1 al 0'5 %, también se ha utilizado, realizando luego un tratamiento alcalino.

En otro procedimiento se utilizan álcalis bajo presión y en caliente;

(62) L. DISERENS: *Neue Verfahren in der Technik der chemischen Veredlung der Textilfarsen*. Verlag Birkhäuser A. G. Basel (1948).



después un lavado en frío; seguido de la acción de cloro en presencia de silicatos, un ácido y finalmente una maceración durante 10 a 12 horas en disolución de jabón a 30° C, y con adición de sulfato amónico.

Interesante es el procedimiento que recomienda el tratamiento con lejía potásica del 10 al 15 % a presión normal, durante una hora. Así se disuelven las proteínas vegetales y pectinas, por formarse las sales potásicas solubles. Después de la cocción se trata con sulfúrico diluido y lava, y por último, sosa, separándose el ácido pectínico formado en el desdoblamiento. Aun puede blanquearse por completo, por la acción de cloro.

En general, a base de tratamiento alcalino, hay numerosas patentes, con sólo ligeras diferencias. Ya hemos descrito algunas que utilizan presiones altas y otras que lo hacen a presión normal, y todavía podríamos citar una patente que recomienda dos cocciones, una a alta presión, y otra a baja.

Un proceso utiliza el tratamiento previo con lejía de sosa al 1 % durante unos 20 minutos, después se trata con disolución de bisulfito de calcio a presión. La disolución de sulfito contiene un 1 % de óxido de calcio y 8'5-9 % de anhídrido sulfuroso (la disolución de bisulfito se prepara haciendo pasar anhídrido sulfuroso por lechada de cal). Se deja así el lino, muy bien blanqueado, pero queda con bastantes proteínas y otros ligantes.

También se ha utilizado un tratamiento ácido, con concentraciones del 35 al 40 %, cloración en este medio ácido, y finalmente una acción alcalina.

Se ha recomendado también la ebullición con disolución de ortofosfato o pirofosfato de sodio o de calcio. Otras veces se emplea la acción del permanganato potásico diluido, o de la del sulfito sódico al 4 %. También, el bisulfito junto con sulfato amónico.

El tratamiento con alcohol diluido y acción de álcalis y sulfatos de alquilo, hace posible enriar en frío aun a fibras bastantes cortas.

Muy útil es un tratamiento con cal, a la que se añade uno o varios aminoácidos, o bien proteínas, que con el álcali, se hidroliza (ejemplo, cola animal).

Un método de enriado utiliza un tratamiento con caseína, alcaliniza y trata posteriormente con acético. En una primera etapa las fibras se introducen en la disolución de caseinato al 15 %, preparada a partir de 100 partes de caseína, 90 de lejía y 100 de agua. En la segunda etapa se trata con acético al 2 % hasta el 95 % y se lava. Otro es el tratamiento con boro-lactato (mezcla constituida por 850 kgs. de sosa, 2.650 de ácido bórico, 1.000 de láctico, los cuales se calientan bajo presión de 5 a 8 kgs., en 50.000 partes de agua).



También ha sido recomendado, el uso de diversos agentes de limpieza, como por ejemplo el *Igepón* o el *Gardinol*, junto con bisulfito. Asimismo el tratamiento con ácidos naftalén-sulfónico o derivados substituídos (nekales).

Otras veces se hace el tratamiento con sebo de lana (suarda) y alejamiento posterior.

También pueden enriarse fibras, tratando con disolución de una sal metálica que posea dos etapas de oxidación, por ejemplo, cloruro férrico o permanganato potásico, durante varias horas. Después, a la temperatura ordinaria, se trata con un oxidante en medio ácido débil (activina; peróxidos, hipocloritos, etc.). Después se blanquea con un reductor, tal como un hidrosulfito.

Una patente utiliza aceites sulfonados y muy ionizados, por la acción de una corriente alterna de alta tensión y de más de 500.000 períodos (sin alcalinización).

Interesante es también la maceración con emulsión de aceite de linaza con trementina, amoníaco y un tratamiento posterior con una dispersión de jabón y aceite de linaza. Finalmente, se acidula con clorhídrico.

Se puede realizar el enriado, por acción de una diastasa a 45° y posteriormente se trata a presión con jabón de resina.

En el caso de fibras muy proteícas se tratan con un baño alcalino (vidrio soluble), al que se añade un detergente (ejemplo, aceite mineral sulfonado). También puede utilizarse una suspensión de gel de sílice en vidrio soluble, con aceite sulfonado.

El enriado del cáñamo verde puede hacerse tratando con álcali, luego con ácido hipocloroso, con introducción simultánea de anhídrido carbónico y finalmente con hidrosulfito.

También es útil un tratamiento con ácido diluído y lavado, desgomado en baño de jabón, blanqueo con hipoclorito, y finalmente, acidificación. Todos estos procesos se hacen en frío.

En el caso de la pita o agave se recomienda el enriado por tratamiento con lejías diluídas a temperaturas y presión ordinarias, separando el líquido por compresión, que arrastra las gomas ligantes.

Veamos ahora algunos tratamientos de fibra algo más específicos:

En el caso del lino, es muy útil un tratamiento mecánico sobre la fibra verde, seguido de un tratamiento químico con álcali a 160°, durante dos o tres horas, en presencia de un reductor suave. Para el lino también puede hacerse una primera separación de pectinas por disoluciones alcalinas calientes (ejemplo, carbonato sódico más disolventes orgánicos); después, se trata con disolución de triptása en medio alcalino (pH =



= 8'2-10'2), se blanquea después, obteniéndose así una fibra semejante al algodón corto, hilable.

Otra patente utiliza permanganato potásico y separa el bióxido de manganeso formado, mediante oxálico.

También para la fibra de lino, se recomienda un tratamiento con disolución de carbonato sódico, se lava luego y deja varias horas en disolución de cloruro férrico. Se trata ahora con un peróxido (ejemplo, activina). O bien se utiliza una disolución de carbonato sódico del 0'9 al 1'3 %, junto con una disolución de sulfito sódico, del 0'2-0'75 %, y otra de jabón del 0'2 al 0'5 %.

Una patente, de tipo enzimático, utiliza la fermentación diastásica a 45°, seguida de una cocción a 3-5 atmósferas en disolución de jabón de resina. Por último, la fibra del lino se acidula, lava y blanquea.

El lino puede también tratarse con un baño de metafosfato de sodio, o con carbonato sódico, en presencia de bentonita.

También la introducción en un baño que contiene, por ejemplo, dos partes de clorhídrico por 100 de fibra, a 35° C durante 36 horas. Luego, se trata sin lavar demasiado, con una disolución de hipoclorito acidulado, o con disolución de cloro. Se calienta con una lejía que contiene hidróxido sódico y sulfito. Una modificación de esta última, utiliza en vez de hidróxido sódico y sulfito en el baño final, sólo bisulfito, o si acaso, éste en mezcla con sulfito.

Para el cáñamo se utilizan tratamientos muy semejantes a los del lino. Ya hemos citado algunos anteriormente para el cáñamo verde.

Veremos algunos métodos seguidos para el yute:

Se mejora la fibra de esta gramínea, tratándola durante dos a cinco días, a 30-35° C, en baños que contienen bacterias de enriado de lino o cáñamo, a los cuales se añade fosfato potásico como medio alimenticio (se obtiene una lana brillante parecida al algodón).

Según una patente americana, se evita el amarilleamiento, durante la cocción alcalina, tratando con permanganato potásico a un pH = 6-8, tamponado con fosfato-fosfórico. Después de esto se somete al tratamiento alcalino, así como al blanqueo con peróxido.

Se puede hacer el enriado completo del yute y blanqueo, introduciéndole primeramente en clorhídrico y después en mezcla de jabón, aceite de rojo turco e hipoclorito. Después se trata con ácido fórmico. Todo sin necesidad de sobrepresión.

Muy buen resultado se obtiene por varias cocciones con trifosfato de sodio, se lava por tratamiento en caliente con bisulfito al 4 %, con lo cual el color rojizo pasa a amarillo claro, luego se trata con sosa del 18 %, con lo cual, aparece una nueva coloración oscura, como consecuencia de



la descomposición de la lignina. Finalmente se aclara por blanqueo con permanganato potásico y bisulfito. Por este tratamiento se consiguen fibras que toman bien los colorantes ácidos.

Las fibras adquieren tacto suave por tratamiento con grasa, hilado posterior y cocción con carbonato sódico.

Según ROSARTI puede substituirse el tratamiento alcalino en caliente por un blandeamiento con lejía de sosa fría, de 30° Beaumé. Las fibras se cortan de 20 a 30 cms., y tratan con diversos baños de blanqueo.

Todos estos procesos que hasta aquí hemos referido aspiran en general a facilitar el desfibrado elemental de las fibras textiles ordinarias. Casi siempre se pretende obtener unas fibras lo más parecidas posibles al algodón (cotonización) y de resistencia aceptable, tendiendo siempre a aumentarla (ennoblecimiento).

Todos los métodos empleados para la catonización de fibras liberianas responden a uno de estos tipos:

a) Por cocción en disoluciones alcalinas con o sin presión, ordinariamente en presencia de detergentes.

b) Tratamiento con disoluciones ácidas calientes.

c) Tratamiento con medios oxidantes (gas cloro, ozono, etc.).

d) Tratamiento con enzimas.

Sobre el tratamiento del esparto sólo encontramos, que «primero se seca al sol, y luego se calienta en vasija abierta en baño alcalino, hasta que desaparece el color verde. Se somete al enriado de 3 a 8 días y después de este tratamiento se separan las fibras, que son de 10 centímetros y sin brillo» (63).

En consecuencia, de la falta de datos referentes a nuestra fibra, hemos procedido a la aplicación de numerosísimos procesos de enriado químico al caso del esparto. Unos, de los recomendados para otras fibras y de los cuales sólo conocemos la referencia de patente, siempre muy poco explícita y en muchos casos incluso completamente falseada. Otras veces, métodos modificados, aunque concebidos a base de algunas ideas sacadas de las numerosas patentes descritas y de la experiencia conseguida a lo largo de nuestros trabajos. No obstante, no podemos dar resultados concretos, puesto que aun estamos en proceso de estudio. Si acaso, daremos cuenta, de la resistencia que mostraban fibras enriadas por nosotros, por los procedimientos químicos más sencillos, comparándolas con la tenacidad que presentan las fibras enriadas por el procedimiento clásico, llegando a la conclusión de que la pérdida de resistencia observada es bastante insignificante, en comparación con las grandes ventajas que

(63) L. DISERENS: Op. cit., pág. 101; Ref. Prof. HERZOG, *Technologie der Textilfasern*.



tendría el enriado artificial. Pero los resultados no han de considerarse del todo aceptables, mientras se observe cualquier disminución de resistencia. En la misma tabla indicaremos la resistencia que mostraban fibras, que nos presentaron, como enriadas químicamente y sometidas a un blanqueo «no degradante». Los valores que se dan se han de entender como resultados medios, ya que dada la gran dispersión observada, hubo que hacer un gran número de determinaciones. He aquí los resultados medios determinados en dinamómetro de fibras:

Fibra esparto crudo	30	Kgs.
Esparto cocido (enriado clásico)	28	»
Esparto, enriado químicamente y blanqueado	5'1	» (*)
Esparto, enriado químico (NaOH 1 %, 5 atm. $\frac{1}{2}$ hora).	26	»
Enriado químico (CO_3Na_2 1 %, 5 atm. $\frac{1}{2}$ hora)	26'5	»
Enriado químico (CO_3HNa 1 %, 5 atm. $\frac{1}{2}$ hora)	26'2	»
Enriado químico (NaOH 0'5 %, 3 atm. $\frac{1}{2}$ hora)	26'2	»
Enriado con agua a presión (3 atm. $\frac{1}{2}$ hora)	26'5	»

(*) De procedencia extraña.

De los datos anteriores se deduce, que la resistencia no sufre grandes alteraciones para unos u otros medios de enriado, ya que las condiciones han sido casi idénticas. No obstante, el aspecto de las fibras es bastante diferente, así, mientras las tratadas con bicarbonato quedan oscurecidas y bastante abiertas, quizás aptas para el cardado directo, en cambio las enriadas con sosa al 0'5 %, quedan amarillas, y aunque algo abiertas, en menor cuantía que las anteriores. La fibra que hemos llamado blanqueada, se ve que de todo punto es inaceptable, dada su escasísima resistencia.

Aun cuando, hemos procurado elegir fibras de aspecto externo, sobre todo de grosor, parecidas, estas medidas son un tanto arbitrarias. Por ello procedimos luego a hacer medidas comparativas, entre pesos iguales de fibra para igual longitud, lo que nos garantiza igualdad de grosor en el caso de análoga densidad (aproximadamente podemos suponerla). Dado el buen aspecto que presentaba la fibra blanqueada que nos presentaron, nos interesó especialmente para este caso tener en cuenta en la comparación, pesos y longitudes iguales. Damos a continuación los resultados, al comparar con fibras cocidas por los procedimientos clásicos, así como respecto a fibras cardadas. Para todos los casos tomamos muestras de 20 centímetros de longitud, que pesaban 0'268. grs. A pesar de tomar estas precauciones, siempre se observa gran dispersión,



por lo cual sólo es posible establecer valores estadísticos, que aunque no de manera absoluta, sí que nos pueden permitir por lo menos, una idea de las resistencias relativas. He aquí unos cuantos valores medios:

Esparto cocido.	28'800 kgs.
Esparto cardado	24'300 »
Esparto enriado químico y blanq.	7'000 »

También se hicieron medidas sobre algunas confecciones a base de estas fibras, en comparación con otros trenzados de cáñamo y de pita. Se siguió el mismo criterio, de peso y longitud constante (15 centímetros, con un peso de 0'1254 grs.). Los resultados fueron:

Cáñamo trenzado.	25'300 kgs.
Pita trenzada	11'450 »
Cáñamo	24'000 »
Esparto blanqueado	9'250 »
Esparto cardado (erudo)	18'500 »

Nos presentaron una cuerda, confeccionada con esparto blanqueado, cuyo aspecto era excelente, y quisimos comparar su resistencia con otra elaborada por nosotros a semejanza de aquélla, obteniéndose diferencias de tenacidad demasiado grandes:

Cuerda presentada (tres guías).	26'000 kgs.	
Cuerda nuestra (tres guías), más de	32'000 »	(&)

(&) Hemos de advertir que nuestro dinamómetro no permite medidas por encima de 32 kgs.

Descompusimos nuestra cuerda y comprobamos la resistencia de dos y una guía, con los resultados siguientes:

Dos guías	más de 32 kgs.
Una guía	27 »

Se ve que una guía, del clásico esparto, sobrepasa a las tres del presentado.

Ahora se compararon pesos iguales en longitudes iguales de la cuerda presentada y de la nuestra. Se tomaron partes de un ramal, que medían 20 centímetros y pesaban 0'381 grs.:

Cuerda presentada (una guía)	13'420 kgs.
Cuerda nuestra (una guía)	31'500 kgs.

A lo largo de estos datos hemos podido ver cómo por un lado, las confecciones hechas con esparto, aun cuando no haya sido tratado especialmente, son en parte aceptables, ya que su resistencia es superior a la de la pita, pero su aspecto no es del todo como se desearía. Por ello, están justificados todos los esfuerzos que puedan intentarse, para ennoblecer la fibra, ya sea en su aspecto o ya en su resistencia, pero naturalmente no pueden quedar estos dos conceptos separados.

Pero quizá, lo más importante sería, encontrar algún procedimiento que evitara el majado a que es preciso someter las fibras, aun después de enriadas. Actualmente se tiende a la substitución de los mazos, por algún tipo de máquina que exclusivamente por presión, en vez de por martilleo, ensanchara y abriera la fibra, para dejarla en condiciones de sufrir inmediatamente el cardado basto. Lo ideal sería, incluso evitar la necesidad de estas máquinas, es decir, que en el proceso de enriado, la muestra quedara en ese estado de fibras desgranadas que son de desear. Ya hemos hablado de que en algunos de los procesos químicos ensayados, parece ser que la hoja de esparto queda algo desenrollada e incluso con las fibras algo sueltas, sin que, en cambio, hayamos notado gran pérdida de resistencia. Según esta orientación, hemos tenido en nuestras manos unas fibras, que dicen haber sido obtenidas por un proceso de cardado debilísimo, después de un enriado químico. Las muestras presentaban resistencias aceptables, en cuanto no demostraban gran pérdida, pero la verdad es que en nada se encontraban mejoradas, al no ser si acaso, en que el proceso a que hayan sido sometidas suponga un ahorro de tiempo, y de dinero. Por el color que presenta es posible que también hayan sido sometidas a un proceso de enriado alcalino y a presión.

Hemos conseguido algunos otros resultados aceptables, que omitimos porque aun nos queda por perfilar muchos de los datos. Se puede decir, que todas las patentes útiles para el caso del esparto, han sido ensayadas en nuestro laboratorio, aun falto de completa adecuación para esta clase de trabajos. Así por ejemplo, si bien hemos podido hacer ensayos de enriado químico, no hemos tenido a la mano una cardadora, más o menos complicada, para proceder al desfibrado posterior, y así hemos tropezado con algunos otros inconvenientes, que poco a poco vamos procurando salvar (*).

(*) Debemos manifestar nuestro agradecimiento al Sr. Espinosa de Rueda, a la Excelentísima Diputación de Murcia y al Patronato «Juan de la Cierva», del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, por la ayuda económica que han prestado, los dos primeros a uno de nosotros, y para la adquisición de algunos de los aparatos necesarios, el tercero.



