

# Los vegetales fuentes de materiales químicos

DISCURSO LEIDO EN LA SOLEMNE APERTURA  
DEL CURSO ACADEMICO DE 1951-52

POR EL

DR. D. ANTONIO SOLER MARTINEZ

CATEDRATICO DE LA FACULTAD DE CIENCIAS



1951  
SUCESORES DE NOGUÉS  
MURCIA

AD DE MURCIA  
ca General  
inardo

PT

107  
218

**Los vegetales  
fuentes de materiales químicos**



UNIVERSIDAD DE MURCIA



1278324

# Los vegetales <sup>D</sup> fuentes de materiales químicos

DISCURSO LEIDO EN LA SOLEMNE APERTURA  
DEL CURSO ACADEMICO DE 1951-52

POR EL

DR. D. ANTONIO SOLER MARTINEZ

CATEDRATICO DE LA FACULTAD DE CIENCIAS





# DISCURSO DE APERTURA

DEL AÑO ACADEMICO DE 1951 - 52

POR EL

DR. D. ANTONIO SOLER

Catedrático de la Facultad de Ciencias

EXCMO. Y MAGNÍFICO SR. ;  
EXCMOS. E ILMOS. SEÑORES ;  
SEÑORAS, SEÑORES Y ESTUDIANTES :

*Si participar por vez primera llevando la voz del Claustro universitario en un acto académico de la importancia que tiene toda iniciación de un nuevo curso constituye ya de por sí un acontecimiento de alto nivel emotivo, en mi caso viene aumentado por múltiples circunstancias, de entre las cuales quiero destacar dos: la primera, el recuerdo de tantos otros actos análogos a los que asistí desde los bancos estudiantiles en mis primeros años de bachillerato, cuando aquellos habían de realizarse en local ajeno al universitario y cuando nuestra Universidad, a pesar de su historia enraizada a uno de los momentos más interesantes de nuestra epopeya medieval, y de la importancia y categoría científica de su profesorado, pasaba, como consecuencia de actitudes políticas sin relación alguna con intereses culturales ni sociales, por difíciles momentos. Aquellas circunstancias se han modificado definitivamente, y hoy,*

gracias a la labor inmediata de los organismos rectores de la cultura nacional y en particular del hasta hace poco Ministro de Educación Nacional y murciano de corazón, D. José Ibáñez Martín y a la mediata de tantos queridos maestros y compañeros íntimamente ligados a nuestra Murcia por los lazos de la cuna o del sentimiento, podemos celebrar estas reuniones en local adecuado y lo que es más importante, desarrollar nuestra actividad en edificios magníficos en los que nuestros laboratorios y seminarios se encuentran perfectamente instalados. La segunda, mi cariño a esta Casa, con la que durante tantos años he estado ligado e identificado y a la que considero como fin y no medio de todas mis inquietudes y aspiraciones.

Debo dedicar unas palabras para dar la bienvenida a los nuevos estudiantes, que espero vengan a nosotros, no con el sólo deseo de aprender los contenidos científicos de las licenciaturas que han elegido, sino, lo que es aún tan importante, de conseguir un estilo cultural, político y religioso que les permita llenar en el mañana el destino que les está reservado en la nueva España; ya que no debemos olvidar la estrecha relación que existe entre el desarrollo de la vida nacional y el de la Universidad, de tal modo, que podemos apreciar el nivel social de los distintos países a lo largo de sus historias por el simple estudio del nivel universitario en cada uno de ellos; nivel, del cual no solamente somos responsables los profesores, sino también vosotros, con vuestro interés y buena disposición.

Por otra parte, os ruego que no olvidéis que la Universidad posee, además de su valor como institución educativa, otro emocional y formativo que debe perdurar en vosotros después de abandonar sus aulas, de forma que tengáis presente en vuestras futuras actuaciones profesionales o investigadoras el origen universitario y un recuerdo para los que con mayor o menor acierto, pero siempre con el mejor deseo, os formarán en los próximos años.

También me honro en dar la bienvenida al Dr. D. Manuel Muñoz Cortés, quien tras brillantes oposiciones, se ha incorporado durante el pasado curso a nuestro Claustro como titular de la cátedra de Gramática Histórica de la Lengua Española. En el período que llevamos de convivencia con este distinguido compañero ha confirmado el prestigio que gozaba en los medios literarios, acompañado por sus magníficas características como profesor y camarada.

En virtud de oposición ha sido nombrado profesor adjunto de Química Experimental y Orgánica en la Facultad de Ciencias D. Ginés Guzmán Giménez, a quien doy mi enhorabuena, así como al Dr. Martínez Useros, nombrado Secretario de la Facultad de Derecho.

Junto a estos motivos de alegría para el Claustro, he de incluir el penoso deber de despedir a dos entrañables compañeros, los catedráticos Drs. D. Antonio Ferrer Sama y D. Isidoro Martín Martínez, de los cuales, al primero se le ha concedido la excóndencia voluntaria y ha pasado a ocupar un alto cargo en la Administración de la Justicia y el segundo ha sido trasladado a la Universidad de Salamanca. Ambos, tan unidos a nuestra Universidad por múltiples lazos, dejan en ella un sensible vacío. Únicamente me resta desearles muchas venturas en sus nuevas situaciones:

En el curso que termina han cesado, como consecuencia de importantes triunfos en reñidas oposiciones, los profesores adjuntos D. Francisco Lucas Martínez, que ha obtenido plaza de Registrador y el Dr. D. Octavio Carpena Artés, nombrado Colaborador del Instituto Alonso Barba, del Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Queremos resaltar este triunfo de uno de nuestros alumnos más destacados, quien no abandona por él la Universidad, ya que su labor investigadora continuará en una de las Secciones que el Consejo Superior tiene creadas en nuestra Facultad de Ciencias.

Los profesores adjuntos Sres. Candela Martínez, Bernal Ferrero, y García Abellán, han pasado a engrosar el grupo de doctores, con magníficas tesis realizadas en los seminarios de esta Universidad. A ellos y a sus padrinos damos nuestro parabién.

Quiero destacar la intensa actividad que ha realizado fuera de la Universidad la casi totalidad de su profesorado y doctores incorporados al Claustro, mediante conferencias e investigaciones en Congresos Científicos y cursos, tan interesantes como los organizados por el Ateneo de Madrid, Cátedra Ramiro de Maeztu de la Universidad de Madrid, Seminario de Estudios Políticos del S. E. U. y Real Academia de Medicina de Murcia, éste bajo la dirección de nuestro compañero el Dr. Alberca Lorente, siempre tan estrechamente ligado a esta Casa, y en las aperturas de curso de las Real Sociedad Económica de Amigos del País y Sociedad Ibero-Americana Murciana, así como en el VI Congreso de la Real Sociedad Española de Física y Química. Dentro de dicha actividad deben mencionarse las intervenciones en Universidades extranjeras de los profesores Drs. Valbuena Prat, en la de Wiscosin, Truyol Serra, en la de Lisboa y González Álvarez y Muñoz Alonso en las argentinas Nacional de Cuyo y de Córdoba, respectivamente, así como del Profesor del Castillo en los cursos de verano de la Universidad de Coimbra, mediante las cuales prestigian a nuestro primer centro docente.

Con estas palabras debería terminar mi intervención en este acto, pero la ley me impone la obligación de leeros la lección inaugural. Este

*deber me ha provocado gran preocupación, ya que a mis escasas condiciones para dirigirme a auditorio tan distinguido y heterogéneo, se unen la especialización y dificultades de exposición de la disciplina que profeso; pero ante el dilema de ocuparme de uno de los muchos problemas de la Química Orgánica de hoy, una de las ciencias que más ha variado en sus métodos y tratamientos en los últimos años, he preferido orientar mi trabajo por el camino indirecto del estudio de alguna de las aplicaciones de la Química Orgánica, eligiendo una de las que creo de mayor interés, desde el punto de vista de nuestra región y sobre la que venimos trabajando desde hace tiempo en nuestros laboratorios: la utilización de los productos vegetales a través de uno o varios procesos predominantes químicos, mejor aún, químico-orgánicos; actividad que incluso ha sido bautizada con un nombre especial, el de Quimiurgia.*



# Los vegetales fuentes de materiales químicos

## I

### QUIMIURGIA Y QUIMICA ORGANICA

#### Definición

La Quimiurgia no aspira a ser considerada como una nueva ciencia, en realidad es una idea o concepto que engloba a un conjunto de conocimientos mediata o inmediatamente científicos, de forma a obtener un beneficio para la humanidad, poniendo a su disposición las enormes posibilidades del reino vegetal.

Podríamos definirla como la asociación de procesos químicos, biológicos y mecánicos que permiten transformar en materiales y objetos definidos y socialmente útiles a materias primas consideradas hasta ahora como residuos inútiles o de aprovechamiento muy limitado.

La palabra Quimiurgia se debe a GUILLERMO J. HALE, quien en 1934 publicó «The Farm Chemurgic» al intervenir en una discusión entre tres químicos americanos, autores de un informe titulado «Alcohol carburante y ayuda a las granjas», y la industria petrolífera que se oponía egoísticamente a la adición de alcohol a la gasolina. Etimológicamente deriva de los vocablos Khem → Chemi → Química y Ergón → Trabajo, por lo que podría sustituirse por la expresión *química en acción*, un concepto mucho más amplio de lo que en realidad representa.

Pero realmente el primer quimiúrgico, en el amplio sentido de esta palabra, realizó su labor antes de que Hale la propusiera. Me refiero a una personalidad extraordinaria en muchos aspectos, un hombre que en su niñez fué cambiado por un escuálido caballo. No resisto a dete-

nerme ante la sugestiva figura de Jorge Washington Carver, que nació esclavo negro hace unos 87 años en una de las plantaciones del sur de los Estados Unidos, propiedad de Moisés Carver, quien le dió su propio apellido, junto con el de una persona tan admirada como el fundador de la Unión. Recién nacido quedó sin padre y fué robado con su madre por una banda de cazadores de esclavos, de la cual fué recuperado (pero no su madre, que desapareció) por emisarios de su dueño, mediante el trueque anteriormente citado. A los diez años, su patrono lo liberó de la esclavitud y el pequeño liberto marchó en busca de una cultura, primero elemental, después superior y por último universitaria, manteniéndose durante 22 años con los oficios más humildes y tropezando con las dificultades corrientes en los de su raza, sobre todo en aquella época; a pesar de todo, a los 32 años era Doctor en Ciencias y titulado en Agronomía; entonces, después de una corta permanencia en un Colegio de Iowa como profesor e investigador, renunciando a una vida que se le prometía fácil, se encargó de la escuela de su pueblo, en el Estado Sudista de Alabama, lleno de prejuicios frente a los negros con aspiraciones de renovación y progreso. Pero a pesar de todo, consiguió vencer la inercia de sus paisanos, aumentar sus cosechas de algodón mediante la aplicación de las leyes que sobre la fertilidad del suelo había establecido un químico orgánico, Justus von Liebig y, sobre todo, convencerles de que el algodón no era la única solución de sus campos cuando se presentó el enorme peligro del gorgojo de los algodoneros. Se le ha llamado el apóstol del maní o cacahuet, ya que consiguió hacer de este arbusto, hasta entonces despreciado en aquellos campos, una fuente insospechada de riqueza, al demostrar que no sólo es su fruto un alimento para el hombre y animales, sino que de él pueden obtenerse, mediante procesos químicos y mecánicos, más de 300 productos útiles, entre los cuales se encuentran tan distintos como jabón de afeitar, tinta, papel, curtientes, colorantes para la madera, grasa para ejes y productos medicinales. Para ello se limitó a realizar una cuidadosa investigación de todos los constituyentes del cacahuet: agua, grasa, gomas, resinas, azúcares, almidón, pentosas y aminoácidos, consiguiendo a partir de cada uno de ellos y a través de múltiples transformaciones, aquellos productos finales.

La labor de Carver ha determinado un ingreso directo para los cultivadores americanos de cacahuet que llega hasta los 45 millones de dólares anuales y para las industrias que intervienen en sus transformaciones de unos 200 millones.

Podemos terminar la historia de Washington Carver diciendo que se ha mantenido fiel a su pueblo y sin modificar sus costumbres mo-

destas, de las que constituyen ejemplos sus renunciadas a un puesto que junto a él le ofreció Edison, remunerado con 25.000 dólares y a la dirección de una fábrica que emplea su proceso de elaboración de mármol sintético a partir de virutas de madera, cuyos propietarios, en vista de su negativa, acordaron desplazar la instalación a las proximidades de su residencia, donde obtienen gratuitamente sus consejos y orientaciones. Aquella modesta escuela de su pueblo natal se ha transformado en un Instituto Industrial y Normal lleno de prestigio y en el cual adquieren una sólida formación científica jóvenes de todas las razas.

### La edad neoplástica

Hale completa la división clásica de los tiempos históricos y prehistóricos fundada en la evolución de los materiales utilizados por el hombre e iniciada hasta hace unos 4.000 años con los períodos líticos, continuada con las edades del bronce durante 2.000 años y del hierro hasta el año 1856, con las del acero que ha durado menos de un siglo, ya que va cediendo el paso a la edad del Magal (contracción de magnesio y aluminio) o de los metales ligeros, los cuales se encuentran distribuidos más uniformemente y son obtenidos sin la ayuda del carbón, sino con la de la energía eléctrica, lo que determinará una nueva relación entre las naciones al disminuir la importancia de las desigualdades en la distribución geográfica de los yacimientos de mineral de hierro y carbón mineral.

Pero simultáneamente al predominio de los metales ligeros, se acusa sensiblemente la sustitución del acero y restantes materiales metálicos por productos del laboratorio químico orgánico análogos o superiores a otros procedentes de la actividad vegetal o animal, que ya desde tiempos remotos ha venido utilizando el hombre, como el márfil, ámbar, huesos y la misma madera. Me refiero a los materiales plásticos, nombre que designa a una gran variedad de compuestos caracterizados por el denominador común de ser capaces de adquirir una forma determinada por moldeo, laminado o hilado, aunque en unos se puede modificar la forma por recalentamiento y nuevo moldeo (materiales termoplásticos) y otros, una vez formados no se alteran por calentamiento posterior, éstos son comparables al hormigón, la mezcla de cemento y arena que ha sido endurecida en presencia de agua como consecuencia de una reacción química, transformándose en un material sólido que conserva su forma indefinidamente. Los plásticos de este segundo grupo del cual constituye el primer ejemplo la resina de Leo H. Baekeland, la baquelita (1907), se denominan termoendurecibles.

Esta edad Neoplástica, simultánea con la del Magal, será superada, según Hale, dentro de cincuenta años, realmente ya se ha iniciado, por la Siliceo-Plástica, en la que los materiales plásticos contendrán en sus estructuras moleculares átomos de silicio, pudiendo compararse con los pétreos de los tiempos prehistóricos. Los plásticos de siliconas y los procesos de repetrificación por inyecciones de ésteres del ácido silícico, inician dichos materiales.

Finalmente, no pasarán muchos años, tal vez antes de finalizar el siglo XX en que se podrán inyectar o introducir átomos metálicos en las estructuras tridimensionales de los productos plásticos, con lo cual llegaríamos a una nueva edad, la Metal-Plástica.

### **Los plásticos derivan del mundo vegetal**

Pero los plásticos actuales, que han venido a sustituir en gran número de aplicaciones a la madera, pueden considerarse realmente como madera transformada; ya que gran parte de las primeras materias que se utilizan o pueden emplearse en sus preparaciones proceden de ella o de otros materiales originados como consecuencia de la actividad vegetal. En unos casos por procesos directos: destilación seca o hidrólisis y fermentación de la madera, y en otros, de madera y de variados materiales de origen orgánico transformados lentamente, en procesos que han durado milenios en las dos materias primas de la gran industria químico-orgánica de hoy; la hulla y el petróleo, las que constituyen directa o indirectamente fuentes de innumerables especies químicas que convenientemente modificadas hacen posibles las diferentes ramas de dicha gran industria: colorantes, medicamentos, caucho sintético, insecticidas, explosivos, etc.

Así, en el caso de un objeto tan conocido como un receptor de radio, las cajas, primeramente fabricadas de madera, ahora lo son de un material preparado a partir de fibra o harina de madera ligada por una resina termoendurecible, como la baquelita; pero ésta resulta de la reacción entre fenol y formaldehído, el primero procede del alquitrán de hulla y el segundo puede obtenerse a partir del alcohol metílico, que a su vez deriva de la destilación seca de uno de los componentes de la madera, la lignina, o de la síntesis directa en la que se utilizan como primeras materias el carbón y el agua. En resumen, podemos decir, que el mueble de los aparatos de radio sigue fabricándose de madera, pero de madera transformada químicamente, de forma a obtener un material no sólo de mejor presentación estética, sino también más adecuado para el fin a que va destinado y hasta más económico.

Análogamente ocurre en el automóvil actual, en el cual unas 210 piezas son de materiales plásticos derivados mediata o inmediatamente de la madera, y en el avión, en el que este número es aún mayor.

### **Circunstancias que han determinado el desarrollo de la Quimiurgia**

Durante milenios la Agricultura permitió solamente al hombre la solución, aunque incompleta, de dos problemas: los del alimento y vestido. El hombre primitivo pronto aprendió que ciertas partes de algunas plantas que junto a él se desarrollaban espontáneamente son comestibles y que algunas de ellas pueden conservarse durante un período suficiente para esperar a la próxima cosecha; igualmente observó que un trabajo manual sencillo permitía transformar en fibras hilables y textiles los tallos de ciertos arbustos y hierbas, como el algodón y el lino, que así completaron las necesidades en abrigo y vestido con la lana y la seda de origen animal.

Una vez realizados estos descubrimientos, el hombre no exigió nada más del reino vegetal durante decenas de siglos, excepto en la obtención de algunos productos importantes como la alizarina, de la raíz de la rubia y el índigo de la *Indigotofera*, los colorantes orgánicos más utilizados en la antigüedad hasta que un joven químico inglés, Perkin, obtuvo casualmente el primer colorante artificial: la mauveína, también los curtientes tánicos de las excrescencias de la encina, la saligenina del sauce y otras sustancias de actividad medicinal real o supuesta de algunas especies aisladas.

Para llegar a la etapa que representa la Quimiurgia en la evolución técnico-científica ha sido preciso el extraordinario desarrollo de tres ciencias o técnicas que si bien guardan entre sí poca relación, se ligan en aquella, son la Química Orgánica, la Genética y la Mecánica Agrícola. GARVAN, un irlandés-americano, abogado y político, galardonado por la Sociedad Americana de Química, en unión de su esposa, en 1929, con la medalla Priestley, a pesar de no ser ninguno de los dos químicos y a quien se debe la creación de la Fundación Química, un monopolio semipúblico que ha servido en los Estados Unidos como *casa de cambio* para la investigación científica química y médica a partir del capital que representaron las 6.400 patentes químicas alemanas incautadas al final de la primera guerra mundial por el Gobierno norteamericano, ha definido a la Quimiurgia, en frase muy gráfica, como el resultado del matrimonio entre la Agricultura y la Industria, sirviendo la Química como anillo de esponsales; pero junto a la Química debemos co-

locar a aquellas dos ramas respectivas de la Biología y de la Física industrial.

La Genética, desarrollada a partir del final del siglo pasado, al ser conocidas o redescubiertas las investigaciones de un monje austriaco, Gregorio Mendel, ha conseguido hacer más útiles a diversas plantas, desde el punto de vista de su aprovechamiento químico-industrial; como ejemplos de ello, podemos citar el aumento desde el 11 al 17 % en el contenido en azúcar de la remolacha, el caso de la soja en la que ha sido posible modificar los porcentajes absolutos y relativos en proteínas y aceite para responder a las distintas necesidades de la industria y la consecución del *algodón calvo* con más semillas y sin fibras, destinado a la producción exclusiva de aceite o de algodón con fibras de dimensiones previamente establecidas para determinadas aplicaciones industriales.

Es evidente la influencia de la Mecánica Agrícola, ya que sin las máquinas que intervienen en los variados procesos que constituyen la preparación de los terrenos, durante el cultivo y en la recolección de las cosechas, no habrían podido competir los productos agrícolas con otras fuentes de materias primas para la Industria química.

También podemos incluir en este punto los maravillosos resultados conseguidos en la lucha contra los insectos y otras plagas de los vegetales y frente a las malas hierbas, debidos al trabajo de los químicos orgánicos; así como la utilización de múltiples compuestos del mismo origen, que actúan como hormonas vegetales, adelantando o retrasando la floración y formación del fruto o determinando la caída precoz de las hojas, con lo que facilitan la recolección, como el 2-4-D, en el caso del algodónero.

Por último, FRITZ HABER abrió el camino de la Quimiurgia, en 1913, al conseguir la síntesis del amoníaco a partir de aire y agua, poniendo a disposición del reino vegetal aportaciones ilimitadas de abonos nitrogenados y abriendo una puerta falsa en el ciclo natural del nitrógeno. La importancia de este momento la reconoció el propio Haber con sus palabras «Desde ahora podremos producir, químicamente, las cosas que necesitamos, las plantas pueden darnos cuanto nos haga falta. No es preciso penetrar en la entraña de la tierra en busca de luz solar fosilizada, ni las naciones han de disputar por el hecho de que unas tengan más que otras. Conseguiremos una superproducción de alimentos, pero no los tiremos, por el contrario, transformémoslos en ropa, abrigo, transportes, otros medios de comunicación, remedios contra las enfermedades...

Cultivemos cada vez mayores extensiones, hasta que toda hectárea almacene la luz solar que capta y todo ser humano tenga una ocupa-

ción, añadiendo el valor de su trabajo a las materias que la Naturaleza proporciona tan graciosamente».

Las previsiones de Haber ni se han cumplido en su totalidad, ni parece que puedan cumplirse en un porvenir inmediato, entre otras circunstancias, porque los hombres han utilizado su proceso, perfeccionado por Carlos Bosch, no sólo para disponer de más abono nitrogenado, sino para aumentar las disponibilidades de compuestos destinados a la fabricación de explosivos militares, también sustancias nitrogenadas.

### **Factores económicos**

El desenvolvimiento de la Quimiurgia también se debe a factores económicos, los que pueden ser de dos tipos opuestos. Así, en los Estados Unidos, país rico en primeras materias para las síntesis químico-orgánicas, de las que Haber ha llamado luz solar fósil, como el petróleo y el carbón mineral, influyó la superproducción agrícola en trigo, maíz y otras cosechas, determinando, al no aumentar las necesidades de la población en alimentos, ni las posibilidades de exportación como consecuencia de las barreras impuestas por nacionalismos económicos, un descenso en la renta agrícola desde 15 a 4 billones de dólares en 1932, lo que significó una pérdida en valor de trabajo de unos 11 billones de dólares por año. Pero no solamente influyó esta pérdida en el nivel económico del trabajador agrícola, sino también en toda la economía de la nación, ya que está demostrado que existe una relación estrecha entre la renta agrícola y el total de salarios industriales. En 1933 se intentó resolver el problema mediante la ley Wallace de ajuste agrícola, la cual obligaba a los granjeros a mantener elevados los precios de sus productos reduciendo la producción. En principio permitió aumentar la renta a expensas de dejar de sembrar más de 10 millones de acres, de destruir más de 6 millones de cerdos y de recibir subvenciones que llegaron a unos 500 millones de dólares en 1935, éstas, naturalmente, a costa de la economía total de la nación.

Circunstancias análogas se presentaron en el Brasil, cuyo gobierno tuvo que destruir en unos 10 años más de 70 millones de bolsas de café, comprado a los cultivadores, utilizándolo a lo más como combustible en briquetas.

Pero esta política llamada por Garvan «economía de la escasez» fué combatida en la primera Conferencia Unida de Agricultura, Industria y Ciencias, en Dearbon, a la que asistieron, presididos por Garvan, los mejores químicos orgánicos americanos, procedentes tanto de la industria, como de colegios y universidades, junto a dirigentes industriales y

agrícolas progresistas y partidarios de la investigación, entre los cuales se destacaba Henry Ford, el industrializador de la soja, al aplicarla a la fabricación del automóvil popular. En lugar de aquella política propugnaron por un programa de orientación sobre las posibilidades de que las granjas se conviertan, además de en fábricas de alimentos y textiles, en fuentes o yacimientos de materias primas para la industria, por medio de la Química Orgánica. Como problemas iniciales se ocuparon del desarrollo y perfeccionamiento de los que habían sido planteados aisladamente por distintos precursores quimiúrgicos: los de la soja, el aceite de tung o madera de China, la celulosa a partir de plantas arbóreas, especialmente del pino, empleos del algodón fuera de la fabricación de tejidos, nuevas aplicaciones de los azúcares y del almidón, entre los primeros de la levulosa procedente del tubérculo del *Helianthus tuberosus* o girasol silvestre americano y por último, la utilización del alcohol como carburante.

Los resultados de aquella primera conferencia quimiúrgica fueron tan extraordinarios que determinaron la creación del Consejo Quimiúrgico Nacional (National Farm Chemurgic Council) que en 1937 ya estaba apoyado económicamente por más de 150 corporaciones que aportaban unos 375.000 dólares (alrededor de unos 15 millones de pesetas) y por 1.600 miembros contribuyentes individuales y se habían creado cuatro laboratorios quimiúrgicos por el gobierno americano, distribuidos estratégicamente en los Estados de Illinois, California, Louisiana y Pensilvania, con un total de 800 investigadores. Aunque HORACIO T. HERRICK, director del programa quimiúrgico estatal previno que transcurrirían más de 10 años antes de que pudieran apreciarse los resultados completos de esta investigación organizada, ya al iniciarse la segunda guerra mundial se obtuvo la compensación de todo aquel gasto, al encontrarse resueltos, gracias a la labor que tenían realizadas dichos organismos, los múltiples problemas que determinó la supresión de importaciones procedentes de las zonas en lucha.

En 1940 se inauguró la primera escuela quimiúrgica del mundo, el Instituto Quimiúrgico Aplicado del Valle Trinidad, en el estado de Texas.

Aquel primer Congreso Quimiúrgico se ha repetido anualmente y recientemente se ha celebrado en Cincinnati el XVI Congreso, con asistencia de más de 300 especialistas, entre ellos un delegado español; además, constantemente se celebran congresos regionales en diversos Estados de la Unión.

El problema planteado al Brasil se ha resuelto gracias al trabajo de un químico, Herberto S. Polín, quien ha conseguido, a partir de una

bolsa con 59,4 kgs. de café, obtener unos 45 kgs. de un material plástico termoendurecible, la *cafelita*, medio kg. de cafeína, 7,5 litros de aceite y pequeñas cantidades de otros subproductos, entre ellos celulosa, furfural y vitaminas D y E. En la actualidad parece que se encuentra en construcción una fábrica capaz de transformar 5 millones de bolsas de café (unas 297.000 toneladas).

En los países, que como el nuestro, son pobres o carentes en carbón y aceite mineral y por el contrario, disfrutan de suficiente radiación solar para obtener a partir de su energía constantemente utilizada por el mundo vegetal la casi totalidad de las materias primas que precisa la industria actual de las combinaciones carbonadas, incluyendo los materiales combustibles capaces de sustituir total o parcialmente a las fracciones más o menos volátiles de la destilación del aceite mineral, el problema ha de plantearse buscando más que la transformación quimiúrgica de productos que no se encuentran en exceso frente a las necesidades de alimento y vestido, la de los residuos de la producción agrícola y un mayor rendimiento en la misma, tanto en lo que se refiere a las plantas y terrenos en producción, como a la puesta en marcha de nuevos cultivos y a la repoblación y roturación de tierras y montes, que si bien actualmente son improductivos, no lo han sido en otras épocas, como nos cuenta el DUQUE DE ALMAZÁN en su *Libro de la cetrería*, al decirnos que en tiempos de Juan II podía trasladarse una ardilla de un extremo a otro de la Península sin bajar de las copas de los árboles y los datos que de época no muy lejana nos dá D. JUAN DE LA CRUZ (en 1855) sobre la masa forestal de la provincia marítima de Segura de la Sierra, nudo de confluencia de las provincias de Albacete, Granada, Jaén y Murcia, con unos 264 millones de pinos salgareños.

Esta necesidad de buscar el mayor rendimiento de la tierra sobre que vivimos nos la ordenó el rey de nuestro escudo al escribir en *Las Partidas*: «El pueblo debe criar diligentemente los frutos de la tierra, labrándola y cultivándola por manera de conseguirlo, porque de esta crianza ha de mantenerse la otra...

Y de ellas se gobiernan y ayudan los hombres y todos los seres vivos, mansos o bravos; y por ende todos deben procurar que esté bien labrada la tierra en que vivieren y nadie puede ni debe excusarse de esto con derecho».

### Renovación de las primeras materias

Una ventaja que debe considerarse decisiva en el proceso quimiúrgicos es la renovación constante de las primeras materias por la periodi-

cidad de las cosechas y por la posibilidad de utilizar distintas plantas como fuente de una misma substancia. Por el contrario, los recursos minerales son limitados y sin posible renovación; cuando se ha consumido una tonelada de petróleo o de hierro no puede substituirse a no ser a través de un proceso natural que dura milenios, lo que determina que las naciones poseedoras de tales recursos se empobrezcan continuamente y deban poner en marcha yacimientos más pobres o peor situados, con el aumento consiguiente en los gastos de extracción, hasta que llegue el momento del agotamiento o de una imposibilidad económica real de continuar con la explotación mineral.

### **Influencia política-social**

La Quimiurgia influye desde el punto de vista político-social, poniendo a disposición de todas las naciones recursos análogos, ya que dada la gran variedad de plantas cultivables con sus diferentes exigencias en climas y terrenos, prácticamente todo el suelo habitable y parte del que actualmente se considera incultivable, se convertirá en productor de materiales de partida de la industria químico-orgánica y de las múltiples que transforman los productos de aquella en objetos útiles, no sólo para la alimentación y el vestido, sino también para el transporte, la lucha contra las enfermedades y todas las necesidades de nuestra civilización actual. Al hablar del transporte me refiero tanto a los medios que permiten el desplazamiento de las personas y cosas, como a los que determinan o facilitan la transmisión de ideas y conocimientos (libro, televisión, cinematógrafo...).

La consecuencia inmediata de la eliminación de las diferencias en posibilidades de producción será una mayor independencia económica y política de las naciones y un menor peligro de guerras entre las mismas, tendiendo hacia un nivel medio más elevado.

### **Aprovechamiento integral del reino vegetal**

Otro aspecto de gran importancia se deduce al observar que aproximadamente la mitad de la masa total de las plantas cultivadas no se utiliza directamente por el hombre, sino a lo más vuelve al suelo con la pérdida consiguiente en horas de trabajo que, naturalmente, deben incluirse en el valor de la parte útil. Puede calcularse en un número enorme de toneladas la masa de tallos, paja, vainas de legumbres, cáscaras y semillas de frutas procedentes de cereales o de las industrias que utilizan frutas y legumbres sin tener en cuenta los productos de calidad

inferior, que se consideran como materiales de desecho, si acaso se emplean como combustible, despreciando todas sus posibilidades como materias primas de la industria química.

Asimismo debe destacarse un punto cuyo alcance es imposible de apreciar y sólo debemos limitarnos a sugerir. Me refiero a la comparación entre el número de las especies vegetales que el hombre utiliza en mayor o menor proporción, tanto cultivadas, como espontáneas, y que puede calcularse en unas 2.000 y el de las especies que han sido identificadas y clasificadas por los botánicos, comprendido entre 250.000 y 300.000, sin incluir las categorías vegetales inferiores, como hongos y líquenes. Se deduce claramente que el hombre utiliza en el mejoramiento de su economía y nivel de vida nada más que una pequeña parte del potencial que podría suministrarle el reino vegetal, teniendo en cuenta, además, que decenas de millares de tales especies que completan su ciclo vital sin intervenir en el bienestar de la humanidad ocupan amplias extensiones de terrenos, cuya utilidad se juzga prácticamente nula.

## II

## EJEMPLOS DE PROCESOS QUIMIURGICOS

Podría citar un número bastante amplio de procesos quimiúrgicos, unos ya en plena realización y otros solamente iniciados o de posible iniciación; pero en su lugar me limitaré al estudio de un ejemplo de cada una de las dos posibilidades que nos ofrece la Quimiurgia: el aprovechamiento integral de una planta y la utilización como primera materia de uno de los constituyentes universales, el más importante, del reino vegetal.

**Aprovechamiento quimiúrgico del esparto**

Del primero elegiré el estudio de un vegetal estrechamente relacionado con nuestra región y que a pesar de su gran volumen económico tradicional y del aumento que ha experimentado en los últimos años al ser aplicado en sustitución de otros vegetales de importación, creo que constituye una primera materia quimiúrgica extraordinaria. Me refiero a la fibra de esparto (*Stipa tenacissima* L.), a la que ya en los comienzos de la era cristiana se refería PLINIO en su *Historia Naturae*, al decir que si bien España es comparable con la Galia por su abundancia en cereales, aceite, vino, caballos y metales de todas clases, la supera por el esparto de sus desiertos (XXXVI-203), y POMPONIO MELA en la *Chorographia*, al reconocer «que el suelo de España es tan fértil que si en determinados lugares, por falta de agua se hace estéril y extraño, sin embargo allí produce lino y esparto»; su actual importancia económica se deduce de las cifras de producción facilitadas por el servicio Nacional co-

respondiente en dos campañas, 1947-48 y 1949-50. Se han producido 124.851.493 y 103.450.311 kgs. respectivamente, en unas 626.000 hectáreas de espartizales naturales, de cuyas cifras corresponden a nuestra región (Murcia y Albacete) el 58,5 y 56,6 % de la producción total en ambas campañas y el 58 % de la extensión dedicada a la misma.

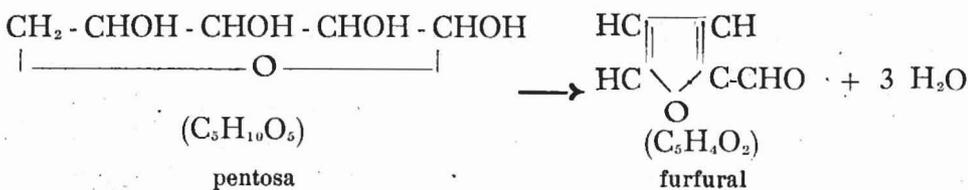
Independientemente de las aplicaciones clásicas de esta fibra: como textil (saquerío, hilados, capachos...) y en las calidades inferiores para la industria papelera como fuente de celulosa (el 55 % de la producción total); puede constituir, tanto por los componentes de la propia fibra, como por los del subproducto de la fabricación, el llamado polvo de esparto, una fuente importante de materias primas transformables químicamente. Dejando aparte la celulosa, que estudiaremos como componente general del mundo vegetal, quiero destacar las posibilidades que nos ofrecen las pentosanas (21 % de la fibra), la lignina (22 %) y la cera (4 %).

### El furfural, primera materia de la industria química;

#### derivado de las pentosanas

Las pentosanas, polisacáridos constituídos, a diferencia de la celulosa, por eslabones de monosacáridos de cinco átomos de carbono o pentosas, en el caso del esparto, por xilosa y una pequeña proporción de arabinosa, se eliminan en parte degradándose durante la separación de la celulosa destinada, en la actualidad, como he indicado anteriormente, sólo para la fabricación de papel. Por ello no pueden tomarse en consideración en dicho proceso, pero sí al emplear la fibra o el polvo como fuente de monosacáridos o azúcares sencillos, utilizables no directamente, sino fermentados por la acción de levaduras a líquidos alcohólicos o dedicados a la producción de tales levaduras, que constituyen materiales alimenticios de extraordinario valor nutritivo por su riqueza en materias proteícas y vitaminas componentes del complejo B.

En dicho caso el proceso de hidrólisis se iniciará por un tratamiento con ácidos diluídos, que determina la transformación de las pentosas procedentes de las pentosanas en el aldehído de estructura heterocíclica, el furfural:



Los rendimientos conseguidos en mi laboratorio en este proceso se elevan al 12,5 % sobre fibra directa y al 14,2 % a partir del polvo de esparto, con aprovechamiento posterior en ambos casos de los materiales residuales. El rendimiento industrial en el caso de mazorcas de maíz es del 13,3 % y de la cascarilla de avena del 10 %

El furfural constituye una substancia de enorme importancia en la moderna industria química; en 1922 era una curiosidad de laboratorio y valía 13 dólares el kg., sin ninguna aplicación conocida, en 1926 se había encontrado como producto residual en el tratamiento de las cáscaras de avena para aumentar su digestibilidad como alimento del ganado y su precio descendió a unos 30 centavos, pero sus aplicaciones eran aún prácticamente desconocidas, hoy su precio es de unos 19 centavos y en España entre 12 y 20 pesetas a pesar de sus importantes posibilidades de aprovechamiento. Entre sus aplicaciones las hay directas e indirectas. De las primeras, destacaré: como disolvente de temperatura de ebullición media de ésteres celulósicos, resinas naturales y sintéticas, grasas y cauchos; muy interesante es su empleo en la refinación de los aceites vegetales, obteniéndose en ella dos fracciones, una que contiene la totalidad de los ácidos grasos libres, materias colorantes y los glicéridos constituidos por ácidos muy insaturados, todos ellos disueltos en el furfural, mientras que la otra, no miscible con el disolvente, consiste en los glicéridos de bajo índice de yodo; la primera, después de recuperar el furfural por destilación, presenta las características de un aceite secante utilizable en pintura, la segunda puede emplearse como aceite comestible o en la fabricación de jabones. En mi laboratorio se ha utilizado este método sobre aceites de pepita de uva y semilla de algodón procedentes de la región. La adición de furfural a los carburantes mejora sus índices de octano (carácter anti-detonante), viscosidad y resistencia a la oxidación; también constituye un buen agente para el proceso de enriquecimiento de minerales pobres y como insecticida y herbicida.

Entre sus derivados se encuentran plásticos análogos a la baquelita, los cuales se obtienen por condensación con el fenol o los cresoles (dúritas) y poseen, junto a propiedades mecánicas y eléctricas superiores a las de los materiales termoendurecibles formol-fenólicos, otras ventajas que facilitan la operación de moldeo (&).

También derivan substancias utilizadas en perfumería y por trans-

---

(&) Los compuestos iniciales en la reacción fenol-furfural pueden mantenerse en estado plástico durante varias horas a temperaturas menores de 160° y después, previa inyección en un molde, se provoca a temperatura algo más elevada de la citada el endurecimiento o curado, lo que permite utilizar una carga para varios prensados sucesivos.

formaciones más complejas puede llegarse a productos muy dispares como las conocidas fibras poliamídicas (Nylon 66 y Perlón), tan parecidas a la seda natural y a la fibra de hijuela, los cauchos Buna y un herbicida y defoliante derivado de la condensación del furano con el anhídrido maleico que parece superior al muy conocido 2-4-D. Véase esquema en la página siguiente.

### **Aprovechamiento de la lignina**

La lignina puede recuperarse prácticamente inalterada como subproducto del proceso de hidrólisis a que anteriormente me he referido, aunque su aplicación inmediata sería como combustible en la misma instalación, también constituye una materia prima química, ya por semicarbonización a unos 400° con producción de cresoles, ácido acético, metanol, acetona y semicok, ya por fusión alcalina a 300° y pirogenación a 400°, obteniéndose entonces metanol y cetonas únicamente, o finalmente en la fabricación de plásticos mediante condensación con anilina o fenol y formaldehído o furfural o adicionada a condensados inferiores urea-formaldehído. Una substancia muy interesante obtenible de la lignina es la vainillina, el principio oloroso de la vainilla.

### **La cera de esparto**

La cera de esparto separable de la fibra o polvo por extracción con disolventes adecuados, constituye un producto muy interesante económicamente, tanto por el volumen que puede alcanzar su producción como por sus características que la hacen muy parecida a la de candelilla. El Servicio Nacional del Esparto calcula que podrían obtenerse anualmente y sólo a partir de los desperdicios unas 100 toneladas que, al precio oficial de otras ceras, representaría unos 6 millones y medio de pesetas. Por nuestra parte se ha conseguido obtener perfectamente incolora y con características superiores a las de otras procedencias utilizadas comercialmente.

### **Otras posibilidades**

Dentro del estudio quimiúrgico de esparto se incluye el aceite esencial aislado por arrastre con vapor y extracción posterior con éter u otro disolvente y la fracción esteroidea de las grasas y ceras; uno y otra de interés desde diversos puntos de vista.

furfural



$\xrightarrow[200^\circ]{Ni} -CO$



$\xrightarrow{Br_2}$



furano

$\xrightarrow{H_2}$



$\xrightarrow{ClCH_2CH_2Cl}$



$\downarrow H_2O$

$\downarrow Cl_2CO$

$\xrightarrow{NCN_2}$

$\xrightarrow{H_2}$

$\xrightarrow{H_2O}$

ácido adipico



$\downarrow$



Nylon-66



butileno-glicol



di-isocianato de hexametileno



$\downarrow$



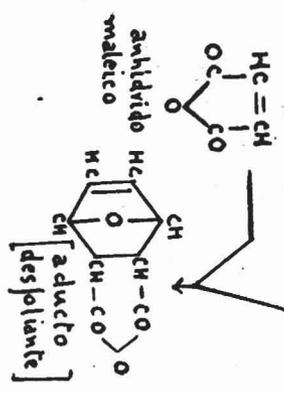
$\downarrow$



$\downarrow$



Perlon U



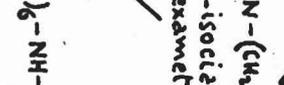
anhidrido maleico



$\xrightarrow{+H_2O}$



[aducto desplante]



$\downarrow$



$\downarrow$



$\downarrow$



$\downarrow$



Fuera del aspecto quimiúrgico queda el proceso conocido por enriado, en el cual se mejoran las cualidades de la fibra, pero no por ello deja de tener gran importancia y en él debe colaborar la Química Orgánica mediante el empleo de humectantes, detergentes o enzimas seleccionadas.

## III

**LOS COMPONENTES QUIMICOS DE LOS VEGETALES**

Los tres componentes universales del mundo vegetal son la celulosa, la lignina y la clorofila. Las dos primeras forman el esqueleto de la planta, la tercera hace posible su actividad vital poniendo directa o indirectamente a disposición de los seres organizados la energía aportada por el sol. En segundo lugar se encuentran una multitud de sustancias distribuidas más o menos generalmente, como el almidón, azúcares sencillos, grasas, aceites y ceras, glucósidos variados, fosfátidos, proteínas, esteroides, alcaloides, ácidos carboxílicos, carotinoides y finalmente aldehidos, cetonas, ésteres e hidrocarburos constituyentes de aceites esenciales. Casi todos ellos son utilizables directamente o pueden ser transformados mediante procesos químicos en productos útiles.

De aquellas tres sustancias fundamentales, ya hemos visto las posibilidades que nos ofrece la lignina y a la celulosa nos referiremos inmediatamente. También la clorofila ha encontrado en los últimos años múltiples aplicaciones que vienen determinadas por sus propiedades colorantes, desodorantes y hematopoyéticas, tanto en medicina y veterinaria como en perfumería y cosmética. Se utiliza como tal clorofila insoluble en el agua y soluble en alcohol y aceites o previa saponificación, como clorofilinato potásico soluble en el agua. Una y otra pueden transformarse en compuesto cúprico, desplazando al átomo de magnesio que forma parte de la molécula. Su extracción de los materiales vegetales no altera las propiedades alimenticias de éstos.

## La celulosa, primera materia quimiúrgica

La celulosa constituye el componente más importante del mundo vegetal, el contenido de este hidrato de carbono por las diferentes especies varía desde el 97-99 % en el algodón, ramio y lino, al 30-43 % en en las pajas de cereales, mientras que la mayoría de las maderas contienen entre el 41 y 53 %. En el esparto bruto encontramos alrededor del 66 % con el 80 % de celulosa resistente o poco degradada (celulosa alfa). También se presenta en proporciones menores en los tejidos de los vegetales inferiores: algas, hongos, y musgos, por lo cual sólo aquellos tienen interés como fuentes de dicha substancia desde el punto de vista quimiúrgico.

Interesándonos solamente en este trabajo el comportamiento de la celulosa como primera materia transformable mediante procesos químicos en productos más útiles, consiguiéndose así una revalorización de las horas de trabajo consumidas en el proceso agrícola, nos limitaremos a un breve resumen de la química de sus derivados, indicando sus aplicaciones más importantes y posibilidades futuras. Asimismo, dedicaremos unas palabras a esquematizar los últimos resultados relativos a las estructuras molecular y supermolecular de la celulosa, de las cuales dependen las particularidades de los métodos de preparación y comportamiento de los citados derivados.

### Estructura de la celulosa

Como es sabido, una porción de celulosa está constituida por un agregado de macromoléculas lineales distribuidas en regiones cristalinas, con una ordenación regular, entre las cuales se encuentran grupos en un estado más o menos desordenado (material amorfo) (1). MARK representa dicha estructura, según la fig. 1 (2) y FREY-WISLING mediante la 2.

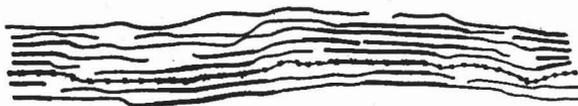


FIG. 1

Distribución de las moléculas de celulosa. Las líneas gruesas indican zonas cristalinas y las finas las amorfas. En una misma molécula las hay de ambas clases

(1) FREY-WISLING. *Koll. Z.* 85 - 151 - (1938).

(2) H. MARK. *J. Phys. Chem.* 44 - 779 - 1940).

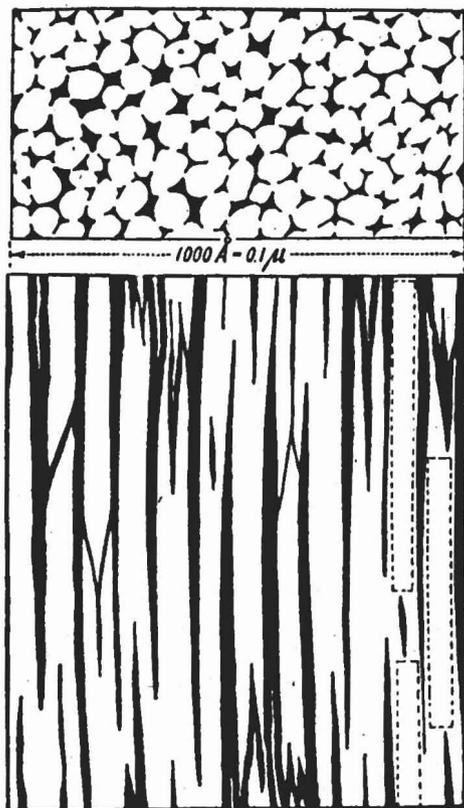
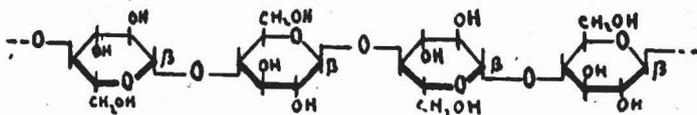


FIG. 2

Corte transversal y longitudinal de la estructura micelar de la celulosa  
 Zonas negras - amorfas  
 Zonas blancas - cristalinas

A su vez, cada una de las unidades moleculares consta de un número extraordinariamente elevado de eslabones  $\beta$ -*d*-anhidropirano-glucosa derivados de la condensación de otras tantas moléculas de  $\beta$ -*d*-piranoglucosa mediante enlaces glucosídicos 1-4, de forma que se originan estructuras lineales (macromoléculas lineales) de gran resistencia química y mecánica.



La longitud de dichas macromoléculas es muy variable, así mientras que en el algodón nativo (sin blanquear) llega hasta unas 25 mi-

cras (0,025 mm), correspondientes a unos 5.000 eslabones y a un peso molecular alrededor de 800.000, en las celulosas comerciales, como consecuencia de degradaciones inevitables en los procesos de aislamiento, se reduce a entre 0,05 y 0,3 micras (100 a 600 eslabones glucosa y un peso molecular de 16.000 a 96.000).

### Estructura espacial del anillo

Primeramente se supuso que el anillo hexagonal de las unidades glucopiranosicas posee estructura plana (3), pero pronto fué sustituida por una disposición tridimensional con forma sillón o hamaca (4) (fig. 3) que permite una gran movilidad de tales unidades, las cuales

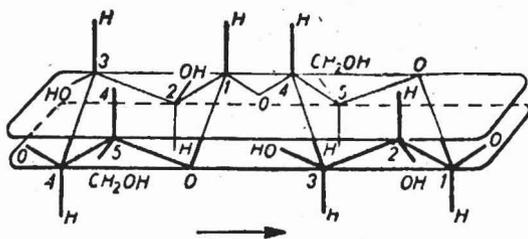


FIG. 3

Fragmento celobiosa

Los átomos de hidrógeno están situados por encima y debajo de los dos planos y los oxhidrilos lateralmente

pueden girar con relación a las contiguas alrededor de los puentes oxígeno glucosídicos hasta  $270^\circ$ ; por lo cual las moléculas lineales son capaces de adoptar muchas configuraciones diferentes.

### Ramificaciones

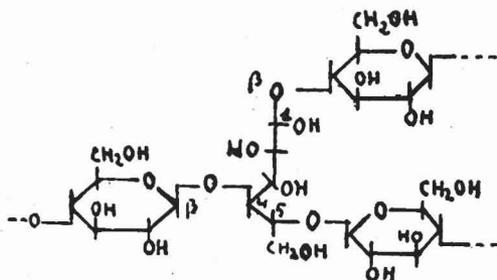
La estructura indicada ha sido discutida en los últimos años a partir del estudio cinético de la hidrólisis de la celulosa provocada por ácidos concentrados, proponiendo PACSU e HILLER (5) un nuevo modelo que contiene por cada 256 un eslabón anhidroglucosa de cadena abierta hidratado en el grupo aldehído, que está unido de la forma ordinaria por el C-1 en enlace semiacetalico y por el C-4 a los 4 y 1, respecti-

(3) MEYER y MARK. *Ber* 61 - 591 - (1928)

(4) ATSBURY. *Nature*. 154 - 84 - (1944), y REEVES. *J. Am. Chem. Soc.* 71 - 609 - (1949).

(5) PACSU y col. *Text. Res. J.* 15 - 354 - (1945); 16 - 143, 243, 318, 470, 564 - (1946); 17 - 405, 565 - (1947); 18 - 387 - (1948), y en *Advances in Enzymology*, vol. 8 - (1948).

vamente, de los dos eslabones vecinos, pero además se liga por el C-5 con el 1 de otro eslabón extremo de otra cadena normal.



**Proporción de las regiones cristalina y amorfa**

La determinación de la proporción en que se encuentran las regiones cristalina y amorfa ha sido objeto de múltiples investigaciones (6). Los resultados dependen del método utilizado, pero parecen más correctos los conseguidos mediante métodos físicos, en especial los de HERMAN (7) a partir de los espectros de difracción con rayos X, en los que se deduce un 30 % de material amorfo en los linterés de algodón y hasta el 60 % en celulosas regeneradas.

**Enlaces intermoleculares**

En las zonas cristalinas viene determinada la ordenación regular de las moléculas (o partes de moléculas), por la presencia de enlaces «hidrógeno», estabilizados por el sistema resonante que originan (fig. 4).

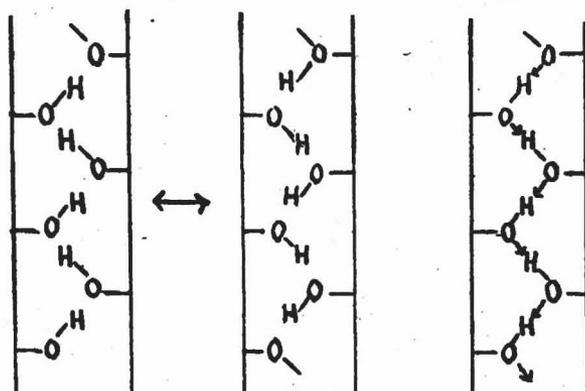


FIG. 4

Sistema resonante entre dos moléculas de celulosa  
 Formas límites                      Forma resumida

(6) Un resumen de TORE TIMELL en *Acta Politécnica* - 63 - 21 a 62 - (1950).  
 (7) *J. chim. phys.* 44 - 135 - (1947).

La existencia de tales enlaces intermoleculares, a los que está ligado un contenido energético de unas 15 kcal por enlace-mol, frente a 8 kcal de los enlaces tipo van der Waals, explica la insolubilidad de la celulosa, tanto en el agua, como en los disolventes polares y no polares.

### Reactividad de la celulosa

La reactividad de la celulosa es la consecuencia de los dos caracteres químicos de su molécula. En primer lugar, está ligada a la presencia de tres oxhidrilos libres por eslabón anhidroglucosa (independientemente de la existencia de puentes hidrógeno inter o intramoleculares, los cuales desaparecen en presencia del reactivo con mayor o menor facilidad). En segundo lugar, depende de la ruptura de los enlaces glucosídicos con aparición de grupos aldehidos libres y formación de moléculas cada vez menos complejas, hasta llegar en una hidrólisis completa a la glucosa.

Las reacciones del primer grupo, en las cuales se respetan las cadenas macromoleculares, pueden clasificarse en dos subgrupos:

a) *Reacciones de sustitución*, con transformación de las funciones alcohol en otras derivadas de ellas o totalmente distintas.

b) *Reacciones de adición*, con formación de combinaciones moleculares análogas a las sales dobles o a complejos muy imperfectos.

Indicaremos brevemente las correspondientes al subgrupo (a), deteniéndonos algo más en las de importancia técnica, ya que las de adición, si bien son interesantes como etapas intermedias en procesos de sustitución e intervienen en la formación de masas gelatinizadas, corresponden a un estudio físico-químico, más bien que al exclusivamente químico.

### Reacciones de sustitución

Podemos clasificar las reacciones de sustitución en los tipos siguientes:

1.—La esterificación de los grupos OH por ácidos minerales, sulfónicos o carboxílicos.

2.—La esterificación sustituyendo los hidrógenos de los grupos OH por radicales alquílicos, que pueden poseer otros grupos funcionales.

3.—La sustitución de los hidrógenos oxhidrílicos por átomos metálicos.

4.—La sustitución de los grupos oxhidrilos por otros que se unen a

la cadena celulósica por átomos distintos del oxígeno, como los  $\text{NO}_2$  y  $\text{NH}_2$ .

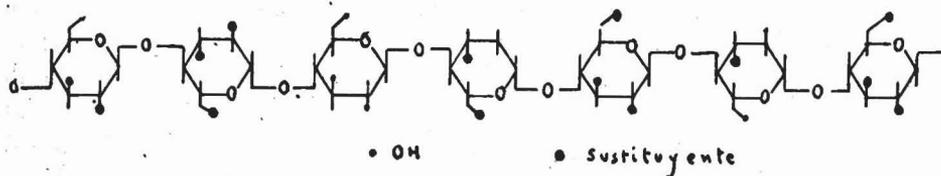
5.—Oxidación de los grupos alcohol primario.

6.—Oxidación de las estructuras glicol, con formación de dos funciones carbonílicas y ruptura de los anillos hexagonales.

### Mecanismo de las reacciones de sustitución

Sobre el mecanismo de estas reacciones se han propuesto diversas teorías. Así, HESS (8) defiende como muy general el tipo micelar-heterogéneo, en el cual el reactivo va sustituyendo progresivamente y de fuera a dentro los grupos OH de las moléculas que constituyen una micela, de forma que en un momento intermedio, en el cual, por ejemplo, sólo ha sido sustituida la tercera parte de los oxhidrilos posibles, la sustancia consiste en una mezcla de derivado trisustituído (tres sustituyentes por eslabón anhidroglucosa) presente en las capas exteriores de las micelas y celulosa inalterada en las regiones internas o menos accesibles.

Por el contrario, MATHIEU (9) y TIMELL (10) entre otros, defienden un mecanismo permutoidé o casi homogéneo, llamado también topográfico, según el cual los distintos puntos de la estructura micelar poseen la misma probabilidad para entrar en reacción, si acaso existirá una pequeña diferencia en la accesibilidad frente al reactivo de las regiones amorfa y micelar-cristalina de la celulosa. Durante las etapas intermedias no existe una mezcla de celulosa inalterada y moléculas con todos sus eslabones trisustituídos, sino una mezcla homogénea de residuos glucosa tri, di y monosustituídos y no alterados. Una cadena de un derivado cuya composición media correspondiese a la disustitución de todos los eslabones anhidroglucosa y en todas las moléculas de celulosa podría tener la estructura siguiente:



(8) HESS y TROGUS. *Z. phys. Chem.* 11-B-381 - (1931).

(9) *Reactions topochimiques. Nitration de la cellulose. Gelatinization de la nitrocellulose.* Hermann et Cie. Paris, 1936

(10) *Loc. cit.*, pág. 73.

Menos frecuentes son las reacciones en las que como consecuencia del volumen del sustituyente o del estado de la celulosa, sólo reaccionan los oxhidrilos de las moléculas localizadas en la superficie de la fibra: metilación mediante diazometano disuelto en éter etílico (11), formación de celulosato de talio por reacción con el óxido talioso y sustitución de los átomos metálicos por radicales metílicos mediante el yoduro de metilo (12), e introducción de radicales alquílicos tratando la celulosa trisódica (tres átomos de sodio por grupo glucosas) con haluros alquílicos en benceno anhidro o el álcali-celulosa con haluros secundarios o terciarios (13).

Un caso intermedio es aquel en que la reacción se inicia en la superficie de la fibra (no de la micela) y progresa lentamente capa a capa a través de ella, FREY-WISLING las llama «macroheterogéneas». Se producen cuando se emplea un disolvente que no es miscible con el reactivo, por ejemplo: benceno en la acetilación con anhídrido acético, por lo cual llena los capilares intermiscelares, impidiendo la difusión del agente sustituyente (14).

Naturalmente, estos dos últimos tipos de reacción no tienen gran interés desde el punto de vista preparativo industrial; en los procesos técnicos solamente deben utilizarse reacciones que sigan un mecanismo permutoide o topoquímico.

### 1.—Esteres de la celulosa

Se conocen ésteres de ácidos minerales, carboxílicos y sulfónicos.

De los primeros, además de los del ácido nítrico, llamados incorrectamente nitrocelulosas, que constituyen los primeros derivados celulósicos y los únicos ésteres minerales, fuera de los xantogenatos, de aplicación técnica (Schönbein en 1845 y Alexander Parker en 1864), se conocen:

Monocloruros de celulosa o clorocelulosas de fórmula  $(C_6H_7O_4Cl)_n$ , preparados mediante el cloruro de tionilo en presencia de piridina. No se ha conseguido introducir más de un átomo de halógeno por eslabón.

Sulfatos ácidos de celulosa, de los cuales ya se forman los monosulfatos en los procesos técnicos de acetilación y nitración con mezclas acético-sulfúrico y nítrico-sulfúrico, respectivamente. Los monosulfatos ácidos  $(C_6H_7O_4OSO_3H)_n$  son muy poco estables, pues se hidrolizan

(11) KATZ. J. R. - *Phys. Z.* 25 - 321 - (1924).

(12) ASSAF A. G., HAAS R. H. y PURVES C. B. - *J. Am. Chem. Soc.* - 66 - 59 - (1944).

(13) TIMELL, loc. cit., 57 y 59.

(14) KANAMARU K. *Helv. Chim. Acta.* - 17 - 1429 - (1934).

fácilmente, no sólo en el grupo éster, sino también en los enlaces glucosídicos que unen los eslabones de la molécula, con formación de cadenas más cortas y hasta de glucosa. Este hecho determina una disminución de estabilidad en los nitratos y acetatos preparados con aquellas mezclas.

Los trisulfatos ácidos  $[C_6H_7O_2(OSO_3H)_3]_n$  preparados sometiendo la celulosa seca a una corriente de un gas inerte mezclado con una pequeña proporción de vapores de anhídrido sulfúrico o a una disolución de éste en sulfuro de carbono, es, por el contrario muy estable frente a la saponificación por el agua y disoluciones alcalinas y ácidas (sólo por clorhídrico en alcohol al 1% y a 100-120°). Su sal potásica forma fácilmente disoluciones coloidales en el agua, por lo que tal vez se pudiesen utilizar como detergentes y suavizantes análogos a las sales de los ésteres ácidos de alcoholes superiores (*Igepón A, Gardinoles, Aviroles*).

Los percloratos, nitratos y fosfatos presentan muy poco interés, se preparan con dificultad y sólo se han estudiado muy incompletamente.

De los ésteres del ácido carbónico, únicamente se conocen los resultantes en la reacción del clorocarbonato de metilo con la celulosa en presencia de hidróxido de sodio. Consiste en el éster metílico de un dicarbonato ácido de celulosa  $[C_6H_8O_3(OCOOCH_3)_2]_n$  sustancia insoluble en la mayoría de los disolventes orgánicos, solamente se disuelve en cloroformo, piridina y ácido acético. Podría tener aplicación como material termoplástico, con la ventaja frente a nitratos y acetatos de su insolubilidad en éter, benceno, alcohol y acetona.

### *Nitratos de celulosa*

Con relación a los nitratos de celulosa, productos de enorme importancia técnica, no sería posible hacer en este trabajo un estudio exhaustivo sin salirse por mucho de los límites que debe tener. Por ello, me limitaré a una simple enumeración de sus aplicaciones industriales y a indicar algunos de los trabajos recientes relativos al proceso de nitración.

Sus aplicaciones son: 1.º Como constituyentes esenciales de las pólvoras sin humo (pólvoras coloidales) y como soporte y acompañante de la nitroglicerina en algunas dinamitas (dinamitas-gomas) y pólvoras (balistitas, corditas, etc.).

2.º El rayón de nitrocelulosa, producto que ni como tal, ni sometido a un proceso de desnitración o saponificación, se ha mantenido en la industria frente a los resultantes en otros métodos.

3.º El celuloide, nitrocelulosa gelatinizada mediante alcanfor u

otros compuestos análogos, junto a plastificantes secundarios (ésteres muy poco volátiles o amidas) que reducen el amarilleamiento a la luz o modifican sus propiedades mecánicas.

4.º Barnices y pinturas nitrocelulósicas.

5.º Cueros artificiales, constituídos por diversos tejidos impregnados con disoluciones de nitrocelulosas de elevada viscosidad.

6.º Colas, colodiones farmacéuticos, mastiques y cementos nitrocelulósicos.

7.º Discos fonográficos (discos *Pyral*) en los que sobre un soporte de aluminio o cartón se deposita una capa de nitrocelulosa plastificada; esponjas artificiales (desnitrada), perlas artificiales...

El reactivo nitrante técnico es la mezcla de composición cuantitativa variable de los ácidos nítrico y sulfúrico, junto con agua procedente de los ácidos que se emplean para prepararla. Pero estas mezclas sulfonítricas no permiten obtener un nitrato de grado de sustitución superior al 2,8 (13,65 % de nitrógeno), por ello la preparación de productos más intensamente sustituidos hasta el trinitrato (14,14 % de nitrógeno) debe realizarse según métodos especiales, directamente a partir de la celulosa o de nitrocelulosa previamente preparada. Entre ellos se han citado: el anhídrido nítrico en estado gaseoso o disuelto en ácido nítrico (15), mezclas de ácidos nítrico y acético, propiónico o butírico, o la ácido nítrico-ácido fosfórico-agua (16); por último, la sobrenitración mediante ácido nítrico de 100 % adicionado de nitrato potásico o metafosfato de sodio anhidro.

También se llega a grados elevados de nitración tratando directamente el material celulósico (polvo de fibra de madera) sin separar previamente la lignina, con mezclas nitro-fosfóricas y eliminando los derivados de aquella por lavados sucesivos (17). Este método, aplicado por nosotros sobre fibra de esparto, nos ha producido nitrocelulosa con el 13,50 % de nitrógeno.

### *Nitratos-silicatos*

Muy interesantes por su aproximación a uno de los grupos más modernos de materiales plásticos, las siliconas, y por sus posibilidades, son los ésteres mixtos nitratos-silicatos de celulosa. Se preparan (18) por

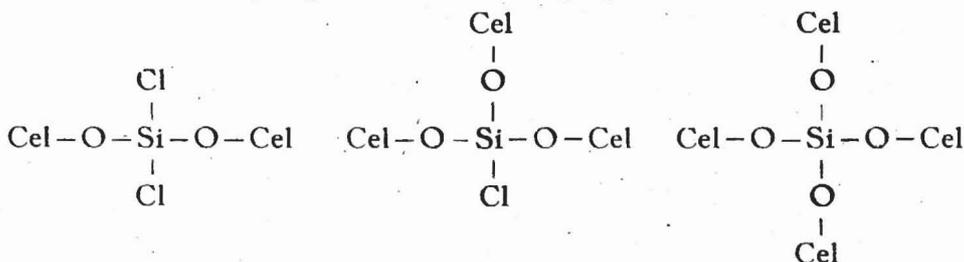
(15) HOITSEMA Z. - *Angew. Chem.* 11-173 - (1898) y R. DALMON - C. R. - 201-1123 - (1935).

(16) TOMONARI. - *Cellulose Chem.* - 17-29 - (1936); A. BOUCHONNET, F. TROMBE Y G. PETIT-PAS. - *Bull. Soc. Chim.* - 4-1560 - (1937).

(17) MITCHEL. - *Ind. Eng. Chem.* - 38-8 y 843 - (1946).

(18) J. JULLANDER - en CHAMPETIER - *Derivés Cellulosiques* - Dunod-París, 1947, pág. 224.

adición a un nitrato de celulosa de grado de esterificación 2,2 a 2,5 disuelto en acetato de amilo de tetracloruro de silicio; la reacción produce el encadenamiento por los oxhidrilos libres de distintas moléculas de nitrocelulosa y los átomos de silicio, con formación de estructuras tridimensionales, que podrán tener los agrupamientos



constituyendo materiales platificables comparables a los silicatos naturales y a las citadas siliconas.

### *Xantogenatos de celulosa*

Los xantogenatos de celulosa preparados por reacción de la celulosa en presencia de una lejía alcalina con el sulfuro de carbono, actualmente sólo tienen interés como productos intermedios en la fabricación de la fibra viscosa y de las láminas de Celofán, el primero de dichos nombres deriva de la extraordinaria viscosidad de las disoluciones acuosas de dichos xantogenatos.

Aunque en el proceso técnico solamente se introduce un grupo por cada dos eslabones anhidroglucosa o eslabón celobiosa (grado de sustitución 0,5), lo que llevó a LIESER y otros investigadores a un mecanismo de superficie (micelar heterogéneo) suponiendo que únicamente reaccionan las moléculas que constituyen la superficie de los cristalitos, introduciéndose un grupo xantogénico por glucosa, en los últimos años se han obtenido grados de sustitución superiores, hasta de dos (19) e incluso por reacción de la trisodio celulosa en presencia de algo de agua con el sulfuro de carbono se ha llegado al trixantogenato.

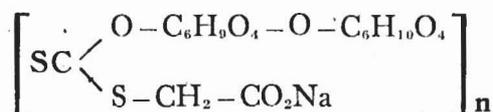
BREDÉE supone que el monoxantogenato contiene efectivamente un grupo éster en todos los eslabones anhidroglucosa, mientras que STAUDINGER (20) defiende una distribución según las leyes de la probabilidad, en la que habrán unidades glucosa con tres, dos, uno o ningún sustituyente.

(19) BREDÉE-KOLL. *Z.* - 94 - 81 - (1941).

(20) STAUDINGER. - *J. prakt. Chem.* - 156 - 261 - (1940).

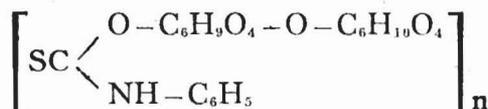
Sobre el problema de cuál de los grupos oxhidrilo de cada unidad glucosa es el primero xantogenado, LAUER y colaboradores (21) suponen que primeramente reacciona el del carbono en 2 y después el 6 (primario).

Pero estos xantogenatos pueden reaccionar por el grupo  $-S-Na$  con reactivos variados, como haluros y sulfatos alquílicos, de vinilo y alilo, ácidos y cetonas halogenados, etc., introduciendo el radical correspondiente en lugar del átomo metálico. Así, el ácido monocloroacético produce un xantogeno-acetato de celulosa



soluble en agua caliente y fácilmente laminable.

Los S-alquil-xantogenatos de celulosa reaccionan por su parte con las aminas primarias y secundarias, resultando tiouretanos de celulosa. El derivado de la anilina



es insoluble en agua, alcohol y éter, pero se disuelve en amoníaco, disoluciones alcalinas, bases orgánicas, fenol y en las clorhidrinas derivadas del glicol y de la glicerina. Son hilables, produciendo un rayón muy resistente a la tracción, aunque algo frágil, pero como consecuencia de su carácter básico constituyen materiales que fijan a los colorantes ácidos ordinarios sobre la lana, que no pueden utilizarse frente a la celulosa, propiedad ésta que permitiría utilizarlos sobre un rayón derivado de una viscosa parcialmente transformada en tiouretano.

Los tiouretanos derivados de aminas secundarias, como la metilani-  
lina, son capaces, según LILIENFIELD (22), de formar materiales plásticos.

### *Esteres de ácidos carboxílicos*

Se conocen ésteres celulósicos de la mayoría de los ácidos carboxílicos conocidos, tanto de los de cadena abierta saturada o no, como de los aromáticos de las series bencénica, naftalénica y heterocíclicas. De

(21) K. LAUER, R. JAKS y L. SKARK. - *Koll. Z.* - 110 - 26 - (1945).

(22) Diversas patentes americanas en Champetier, obra cit., pág. 224.

todos ellos sólo tienen importancia técnica actual los acetatos (acetocelulosas) cuya preparación constituye un proceso por completo dentro de la quimiurgia agrícola, ya a partir del anhídrido acético obtenido del ácido resultante en la destilación seca de la madera, o del ceteno procedente de la pirolisis de la acetona, también producida en la descomposición térmica de la lignina o por fermentación de caldos azucarados.

Las aplicaciones del acetato de celulosa son comparables a las del nitrato, excepto, naturalmente, como material explosivo. Por ello tiende a sustituirlo, ya que el peligro de inflamación es mucho menor.

La acetilación se realiza según dos métodos llamados homogéneo y heterogéneo. Al final del primero se obtiene una masa viscosa homogénea: la disolución coloidal del acetato de celulosa en la mezcla acetilante gastada, de la cual por adición de agua precipita el acetato. En el segundo método, desarrollado en los últimos años, se obtiene un triacetato que conserva la estructura fibrosa de la celulosa inicial, por lo cual es particularmente interesante para la obtención de un material de propiedades mecánicas adecuadas para la fabricación de películas cinematográficas; tampoco presenta el inconveniente del método homogéneo, la alteración en la magnitud molecular de las cadenas celulósicas por hidrólisis de los enlaces glucosídicos.

Ambos métodos se diferencian en que en el segundo se sustituye parcial o totalmente el ácido acético, que acompaña al anhídrido y a una pequeña proporción de ácido sulfúrico en la mezcla reactiva, por un diluyente del anhídrido que no sea disolvente del triacetato de celulosa (benceno y homólogos, derivados policlorados del metano y etano, tricloroetileno, algunos ésteres de ácidos carboxílicos o anhídrido sulfuroso líquido).

Los ésteres de los restantes ácidos grasos (fórmico y superiores) presentan pocas diferencias con los acetatos, entre ellas: menor temperatura de fusión, menor sensibilidad a la saponificación y mayor solubilidad en los disolventes orgánicos al crecer el peso molecular del ácido. Por ello, se han propuesto los palmitatos y estearatos para adicionarlos al acetato en barnices y lacas, consiguiéndose así capas más resistentes al agua y de menos tendencia a la inflamación.

Un método general de preparación de ésteres se funda en que los anhídridos de ácidos carboxílicos sustituidos, por ejemplo, del ácido monocloroacético, actúan en presencia de otro ácido orgánico como cebo de la reacción de éste con la celulosa (23).

---

(23) Pat. británica, 313, 408, en DORÉE. - *The methods of cellulose chemistry* - Van Nostrand C. New York, 1947. pág. 293.

### *Esteres mixtos*

En los últimos años se ha iniciado en los Estados Unidos e Inglaterra la preparación técnica de ésteres celulósicos mixtos, los cuales presentan la ventaja frente a los derivados de un sólo ácido, de poderse obtener con propiedades intermedias dependientes de la proporción y naturaleza de la esterificación. Entre ellos se encuentran un acetato-propionato (15 % de acetilo y 30 % de propionilo) (*Hercosa A. P.* y *Tenita III*) y un acetato-butirato (*Hercosa C.* y *Tenita II*) que se utilizan especialmente plastificados con fosfato de tributilo, resinas griptálicas y polivinílicas sobre metales en aviones.

### *Esteres de ácidos etilénicos*

Los ácidos con dos o tres enlaces dobles, separados de los aceites secantes, por ejemplo, el linoleico, originan ésteres de la celulosa que se presentan como líquidos muy viscosos, solubles en los hidrocarburos, aceites y en la esencia de trementina. Son fácilmente oxidables, originando a lo largo de un proceso análogo al del «secado» de los correspondientes triglicéridos, materiales insolubles, lo que determina una posibilidad de empleo muy interesante en pinturas y barnices.

### *Esteres de oxi-ácidos*

Los ésteres celulósicos derivados de ácidos-alcoholes en alfa (glicólico, láctico, hidroacrílico...) se preparan análogamente a los anteriores. También permiten obtener materiales plásticos, películas y barnices; estos últimos presentan un fuerte poder adhesivo.

### *Esteres de ácidos dicarboxílicos*

Respecto de los ácidos dicarboxílicos se conocen los neutros de los ácidos succínico, glutárico y adípico preparados por la reacción de los dicloruros de ácido correspondientes sobre la celulosa en presencia de piridina. Son masas duras, infusibles e insolubles con estructura tridimensional, consecuencia de la condensación de diferentes moléculas de celulosa mediante las cadenas bifuncionales (24).

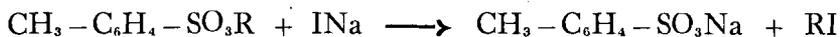
Del ácido oxálico se han conseguido ésteres mixtos de la celulosa y un alcohol sencillo; de ellos, el etílico es prácticamente insoluble en todos los disolventes, mientras que los de alcoholes superiores son más solubles y producen películas muy plásticas.

(24) MALÍN y FORDICE. - *Ind. Eng. Chem.* - 32 - 405 - (1940).

A partir del anhídrido ftálico se obtienen únicamente ésteres ácidos, que ya como tales, ya salificados por piridina o un catión metálico o esterificados por un alcohol sencillo, carecen de interés técnico.

### *Esteres de ácidos sulfónicos*

Los ésteres de la celulosa derivados de ácidos sulfónicos solamente han sido preparados por simple interés teórico, sobre todo los de los ácidos para-toluenosulfónico y  $\alpha$ -naftalensulfónico, ya que en la reacción con los respectivos cloruros de ácido en presencia de piridina, se esterifican en una primera etapa muy rápida los oxhidrilos alcohólicos primarios y posteriormente, en reacción lenta, los secundarios. Sólo los ésteres en carbono secundario intercambian el resto ácido  $R-SO_3-$  por un átomo de yodo en la simple adición de una disolución de yoduro sódico en acetona:



Estas dos propiedades han sido utilizadas por TORELL (25) para determinar la proporción de oxhidrilos primarios y secundarios no sustituidos en otros derivados de la celulosa.

## **2.—Eteres de la celulosa**

La sustitución de los átomos de hidrógeno oxhídricos de la celulosa por radicales alquílicos o aril-alquílicos origina compuestos muy interesantes desde el punto de vista técnico. Sus propiedades: solubilidad en agua u otros disolventes polares y en los no polares, resistencia a la hidrólisis, plasticidad..., dependen de la naturaleza del radical alquílico y del grado de sustitución. Pueden establecerse las siguientes reglas generales:

1.<sup>a</sup> Para un determinado radical existe un intervalo de sustitución en el cual el derivado es soluble en el agua, por debajo del mismo, se disuelve en disoluciones de hidróxido de sodio tanto más diluídas cuanto más próximos se encuentra a él; y por encima, aunque persiste la solubilidad a baja temperatura, el éter celulósico tiende a coagularse por calentamiento de la disolución a temperatura tanto menor cuanto más alto es su contenido en alcóxilo. Las trialquilcelulosas son prácticamente insolubles.

(25) Loc. cit., pág. 107.

2.<sup>a</sup> Al pasar del radical metilo a los homólogos superiores de cadena normal, así como al bencilo ( $C_6H_5-CH_2$ ) disminuye el grado de sustitución en que se inicia la solubilidad en el agua, pero la coagulación se hace mucho más fácil.

3.<sup>a</sup> Los radicales de cadena ramificada y los secundarios y terciarios originan productos más solubles que los correspondientes de cadena normal.

Estos hechos son explicados como consecuencia de la supresión de enlaces por puentes de hidrógeno en los derivados parcialmente sustituidos, lo que determina una menor estabilidad de la estructura micelar cristalina que originan dichos enlaces, haciéndose entonces más fácil la entrada de moléculas de agua entre las cadenas celulósicas y su acoplamiento a los OH libres, también mediante enlaces hidrógeno. Al aumentar el grado de sustitución, quedando menos OH, disminuye aquella posibilidad y se favorece la formación de una nueva red cristalina, por el acoplamiento, mediante enlaces de van der Waals, de los grupos alcoxilo pertenecientes a moléculas próximas.

El paso a la fase acuosa será tanto más fácil para un mismo grado de sustitución cuanto mayor sea el volumen del radical sustituyente, así, en el caso de metil-, etil- e isopropilcelulosas preparadas por el mismo método se inicia la solubilidad para grados de sustitución 0,7, 0,6 y 0,4, respectivamente; este comportamiento es debido a que dicho mayor volumen provocará una separación más fácil de las cadenas vecinas, aun unidas mediante mayor número de oxhidrilos inalterados.

El carácter hidrófobo del sustituyente se opondrá a la fijación de agua, y, por tanto, a la disolución del éter celulósico, lo que explica la más fácil precipitabilidad de las celulosas alquiladas al crecer el radical y la insolubilidad de las bencil-celulosas, aun las de baja sustitución.

Las diferencias de comportamiento entre las metilcelulosas por una parte y las etil-, propil-, y bencilcelulosas, por otra, determinan los dos tipos de aplicaciones de dichos derivados.

Las metilcelulosas de bajo índice de metoxilo (menos del 15 %, inferior a la monosustitución) se utilizan como aprestos lavables para tejidos, colas y adhesivos, bajo distintos nombres comerciales (*Tilosas, Glutolinas, Coloresinas, Romelosa...*); las más sustituidas que originan disoluciones muy viscosas y fácilmente coagulables en caliente, pueden emplearse, en lugar de la goma tragacanto, para la impresión sobre tejidos.

Por el contrario, las etil y bencilcelulosas se utilizan para la fabricación de masas plásticas análogas al celuloide y en barnices. Las primeras, mezcladas con variados gelatinizantes, presentan gran interés

por su compatibilidad con gran número de resinas naturales y artificiales, por ser menos permeables al agua que el acetato de celulosa y por no ser inflamables. Los barnices a base de ellas son extraordinariamente resistentes a la hidrólisis por disoluciones ácidas o alcalinas, así como al calor y a la luz. También presentan muy buenas propiedades dieléctricas, por lo cual pueden encontrar aplicación muy interesante en revestimientos de cables y bobinados.

Las iso-alquilcelulosas encontrarán aplicaciones análogas a las metilcelulosas. No pueden prepararse por el método general de obtención de las celulosas alquiladas de radical no ramificado, es decir, la acción de un haluro o sulfato alquílico sobre el álcali-celulosa. Pero TIMELL (26) ha conseguido prepararlas disolviendo previamente la celulosa en hidróxidos de amonio cuaternario, como los de tetraetilamonio y trimetilbencilamonio y añadiendo a la disolución el haluro isoalquílico (por ejemplo, el bromuro de isopropilo). El mayor volumen del catión de la base frente al hidróxido alcalino, provoca una mayor separación entre las cadenas celulósicas, facilitando la accesibilidad del reactivo alquilante.

### *Eteres de glicoles*

Los glicoles pueden eterificar por molécula a uno o dos oxhidrilos celulósicos, los cuales, en el segundo caso, pueden pertenecer a un mismo eslabón anhidroglucosa o a moléculas distintas.

De este grupo son más interesante los mono-éteres, en particular los derivados del etilenglicol: oxi-etil-celulosas



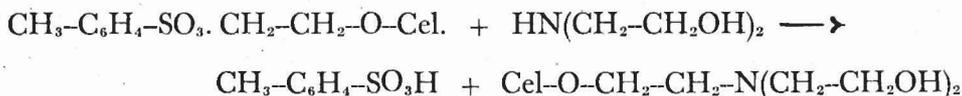
los cuales se preparan por reacción de la clorhidrina etilénica o del óxido de etileno sobre el álcali-celulosa. Como uno y otro reactivo se obtiene a partir del etileno y éste, a su vez, por deshidratación del etanol, el productor final puede conseguirse por un proceso totalmente quimiúrgico a partir de la celulosa.

La introducción del oxhidrilo alcohólico en el radical etilo determina por su carácter hidrófilo una mayor solubilidad en el agua o en disoluciones de hidróxidos alcalinos que las etilcelulosas. Por ello y por sus favorables propiedades mecánicas se utilizan para la preparación de hilos y películas comparables a los rayones y películas derivados del xantogenato de celulosa.

(26) Loc. cit., pág. 131.

La esterificación con ácidos carboxílicos del oxhidrilo del grupo oxietilo elimina la solubilidad en el agua, originando productos solubles en alcohol y éter etílico.

Muy curiosa es la N-(dioxietil) amino-etil-celulosa preparada tratando el éster p-toluenosulfónico de la oxietil-celulosa con la dietanolamina:



la que produce películas transparente y puede utilizarse para formar capas impermeables muy estables sobre diferentes materiales.

La sustitución de la clorhidrina etilénica  $\text{CH}_2\text{Cl-CH}_2\text{OH}$  por las monoclorhidrinas de la glicerina  $\text{CH}_2\text{Cl-CHOH-CH}_2\text{OH}$  y  $\text{CH}_2\text{OH-CHCl-CH}_2\text{OH}$  origina sustancias análogas (27).

### *Carboximetil-celulosa*

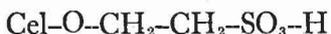
Si en el radical etilo se introduce en lugar del oxhidrilo un grupo de carácter polar, resultan derivados aun más solubles en el agua que la glicol-celulosa. Este es el caso de las carboximetil- y sulfoetil-celulosas. La primera, llamada también celulosa glicólica



Se obtiene como sal sódica en la reacción entre el álcali-celulosa y una disolución concentrada de monocloroacetato de sodio. Constituye un material utilizado en colas y adhesivos análogamente a la metilcelulosa, pero además posee propiedades detergentes (un grupo polar unido a la macromolécula celulósica), lo que permite emplearla para adicionarla al jabón o a otros detergentes sintéticos.

### *Sulfoetil-celulosa*

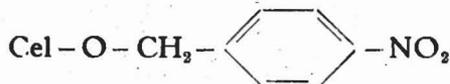
Pero este producto presenta un inconveniente: la insolubilidad de sus sales cálcicas, que impide el empleo de aguas duras en la preparación de sus disoluciones. Por el contrario, la sulfoetil-celulosa



obtenida a partir del  $\beta$ -cloro-etil-sulfonato de sodio y álcali-celulosa (28) no precipita en presencia de iones calcio. Es aún más soluble en el agua que la celulosa glicólica; ya para un grado de sustitución 0,2 es perfectamente soluble, mientras que en ésta precisa un valor superior al 0,45. Sin embargo, sólo podrá sustituirla como agente emulsionante y espesante, pero no en colas y aprestos, por sus pobres propiedades adhesivas.

### Nitrobencil-celulosa

Hirviendo algodón con una disolución diluída del cloruro de dimetil-fenil-paranitrobencil-amonio se eterifica parcialmente por el radical p-nitrobencílico.



Compuesto interesante, ya que su reducción en el grupo nitro con disolución de hidrosulfito sódico, diazoación y acoplamiento de la sal de diazonio con el naftol- beta o naftoles sulfonados origina colorantes azoicos de distintos tonos, que así quedan formando parte de la misma fibra (29).

### Metilen-celulosas

Intermedios entre los ésteres y éteres celulósicos son los acetales derivados del formaldehído (formales), en ellos están sustituidos dos oxhidrilos de un mismo eslabón anhidroglucosa por el radical divalente metileno ( $-\text{CH}_2-$ ).

Se preparan tratando directamente la celulosa con el aldehído en medio débilmente ácido (diferencia con los éteres) (30) o por doble descomposición entre la celulosa y los formales propílico o isopropílico en presencia de una mezcla de ácido y anhídrido acético (31). En el segundo caso resulta una celulosa simultáneamente acetilada y metilendada, de la cual se eliminan los acetilos por saponificación alcalina en medio alcohólico.

El producto no puede diferenciarse a simple vista del algodón y del rayón ordinario, de los cuales presenta sus características textiles gene-

(28) TORELL, loc. cit., pág. 203.

(29) D. H. PEACOCK. - *J. Soc. Dyers and Col.*, 42 - 53 - (1926), en DORÉE, obra cit. pág. 326.

(30) SCHENCK. - *Helv. Chim. Acta* - 14 - 525 - (1931).

(31) SCHORIGIN y RYMASCHEWSKAJA. - *Ber.* - 66 - 1014 - (1933).

rales, pero aún con un contenido muy bajo en  $\text{CH}_2\text{O}$  (0,5 a 1,5 %) es menos hidrófilo, por lo cual resiste muy bien al agua y a otros agentes que gelatinizan o disuelven a la celulosa (no forma xantogenato, ni se disuelve en la disolución cupri-amoniaca), solamente es sensible a las disoluciones alcalinas, las cuales lo hidrolizan regenerando la celulosa. Con mayor contenido en metileno resultan fibras extraordinariamente resistentes a la putrefacción biológica (32).

Una aplicación del proceso de metilénación es la protección frente al agua de las celulosas regeneradas (rayones).

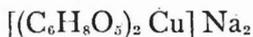
### 3.—Alcoholatos derivados de la celulosa

Solamente resultan sodio-celulosas o celulosatos de sodio, es decir, los derivados de la sustitución de los hidrógenos oxhidrúlicos, por el metal alcalino, en la reacción entre celulosa y sodio metal, estando gelatinizada la primera por amoníaco líquido (33). La reacción es lenta, pero llega a formarse el compuesto trisódico, lo que puede apreciarse, tanto por el sodio consumido (tres átomos por eslabón anhidroglucosa) como por el volumen de hidrógeno desprendido. Al obtenerse este compuesto por vez primera se creyó que alcanzaría gran importancia técnica, sustituyendo con ventaja a las álcali-celulosas, primeras materias en los procesos de eterificación y xantogenación. Pero los productos obtenidos a partir de él no son mejores y además resultan más costosos que los conseguidos con el método actual.

Otros alcoholatos son el talioso, ya citado y los productos de la reacción entre la celulosa y los complejos cúpricos: hidróxidos tetramincúprico (reactivo de Schweitzer) y etilendiamincúprico.



así como en la sodio-cupricelulosa o cupricelulosato de sodio (compuesto de Normann) (34), que resulta por adición de la emulsión de una disolución acuosa de cloruro cúprico en tolueno y de una disolución concentrada de hidróxido sódico (al 40 %) a la celulosa, su fórmula simplificada es:



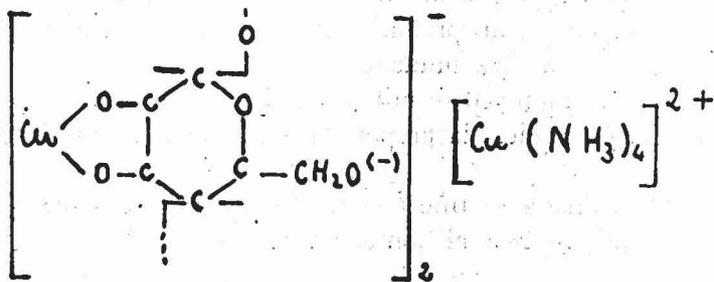
A estas combinaciones se les ha propuesto diversas estructuras, de

(32) *Chemical Ind.* - 22 - (1951).

(33) SCHERER y HUSSEY. - *J. Am. Chem. Soc.* - 53 - 4009 y 2344 - (1931).

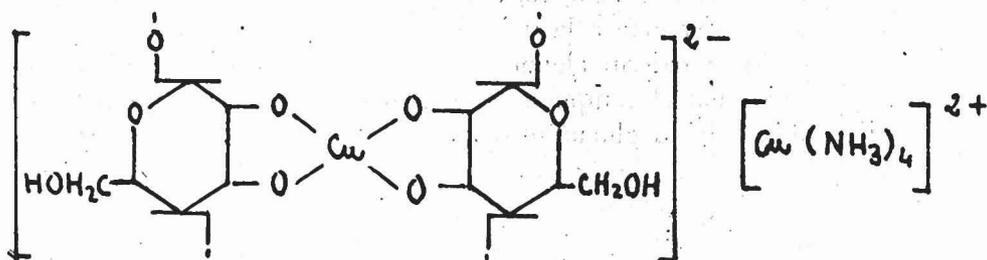
(34) *Chem. Z.* - 30 - 584 - (1906)

las cuales parece admitirse actualmente la de REEVES (35) quien dedujo por comparación entre los poderes rotatorios de varios azúcares y celulosa en presencia de la disolución cupri-amoniacal, como condición indispensable para la formación del alcoholato, que los oxhidrilos en las posiciones 2 y 3 de un mismo grupo glucosa se encuentren libres y por ello propuso la fórmula estructural



para el compuesto formado a partir de la celulosa y reactivo de Schweizer; es decir, la mitad del cobre forma parte del anión y el resto del catión.

En mi opinión, estará más encajada dentro de nuestros conocimientos sobre la formación de aniones alcoxi-metálicos la estructura.



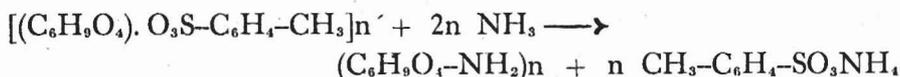
Estos derivados solamente tuvieron importancia a principios de siglo, como compuestos intermedios en la fabricación de los rayones al cobre; pero en la actualidad no se explota este método más que en pequeña escala.

#### 4.—Amino-celulosas

Los ésteres celulósicos de ácidos sulfónicos aromáticos, ya citados, reaccionan con el amoníaco produciendo amino-celulosas, en las que se

(35) *J. Am. Chem. Soc.* - 71 - 209 - (1949).

han sustituido algunos de los OH de los eslabones anhidroglucosa por el grupo amino. La reacción para el p-toluenosulfonato



análoga a la alquilación del amoníaco por los ésteres sulfónicos de alcoholes sencillos, origina un producto que contiene aproximadamente un grupo amino por cada diez unidades glucosa.

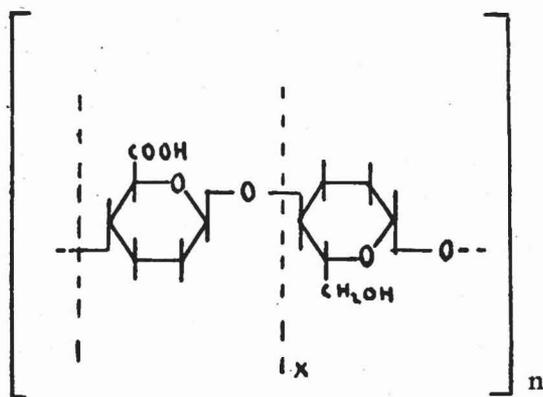
Si en lugar del amoníaco se utiliza una amina primaria, de preferencia alifática o aril-alquílica, la proporción de grupos -NHR introducidos es mayor.

La celulosa aminada se tiñe fácilmente por los colorantes ácidos en proporción estequiométrica al contenido en nitrógeno.

### 5.—Oxidación de la función alcohol primario

KENYON, investigador de la Eastman Kodak, encontró en 1936, que por oxidación de la celulosa con peróxido de nitrógeno se produce una substancia soluble en las disoluciones alcalinas, y que en contraste con otros materiales desmenuzables resultantes en la acción de otros agentes oxidantes sobre la celulosa, aquella mantiene su forma inicial y en gran parte su resistencia a la tracción.

En la reacción se oxidan algunos de los grupos alcohol primario a carboxilos, por lo cual el compuesto es un copolímero de la anhidroglucosa y del anhidro-ácido glucurónico (36).

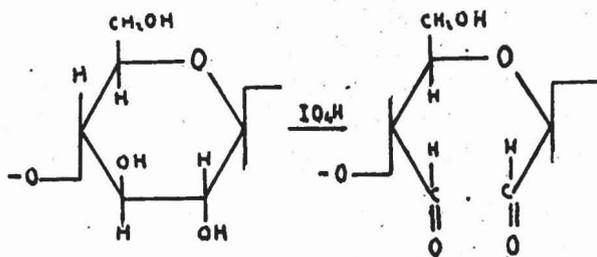


En 1940 se estudió en la Universidad de Columbia como posible sustituto del plasma, encontrándose que a causa de su rápida eliminación por el organismo no es adecuada para ello. Pero su solubilidad al pH de la sangre y la observación de que no produce reacción anafiláctica en el cuerpo, determinaron su ensayo como material absorbible para la implantación en los tejidos del cuerpo evitando adherencias. VIRGINIA K. FRANTZ demostró que es absorbido por el organismo entre 7 y 20 días sin efectos perjudiciales y que posee carácter hemostático.

En la actualidad se fabrica industrialmente en los Estados Unidos, produciéndose unos 25.000 kgs. anuales, destinados en su mayor parte para su empleo como gasa estéril.

### 6.—Oxidación de estructuras glicol

El empleo del reactivo de Malaprade, el ácido peryódico, sobre la celulosa ha sido iniciado por HUDSON y JACKSON (37) encontrando que la reacción sigue la marcha general de dicho reactivo sobre una estructura glicol: ruptura del enlace entre ambos grupos funcionales que pasan a funciones aldehído, sin que se alteren los grupos o enlaces restantes de la molécula, entre ellos los glucosídicos (ya que se realiza en medio débilmente ácido), y los alcohol primario.



Esta reacción no ha encontrado hasta ahora importancia preparativa, únicamente se ha utilizado por MARK y colaboradores (38) y TORE TIMELL (39) para determinar la proporción de material accesible (amorfo y oxhidrilos exteriores de la zona cristalina) en diversas celulosas.

### Reacciones de descomposición

Como ya se ha indicado, el segundo tipo de transformaciones que pueden conseguirse a partir de la celulosa, se funda en la ruptura de

(37) *J. Am. Chem. Soc.* - 58 - 378 - (1936); 59 - 944, 2049 - (1937) y 60 - 989 (1938).

(38) GOLDFINGER G., MARK H. y SIGGLIA S. - *Ind. Eng. Chem.* - 35 - 1083 - (1943).

(39) *Loc. cit.*, pág. 32.

los enlaces glucosídicos con aparición desde moléculas que aún conservan el carácter macromolecular, aunque más sencillo, hasta la unidad que constituye la estructura celulosa, es decir, el monosacárido glucosa.

El desdoblamiento se consigue por la acción de los ácidos o como consecuencia de la actividad de ciertos microorganismos (acción enzimática).

En el primer caso se llega a distintas etapas de hidrólisis según las cuales se realiza la reacción: naturaleza y concentración del ácido, temperatura del proceso y tiempo durante el cual se mantiene en contacto el reactivo con el material celulósico. Una variación consistente en la hidrólisis acompañada de acetilación simultánea de los fragmentos puestos en libertad en este proceso, acetólisis, ha sido estudiado por HESS y FRIESE (40) y HAWORTH y colaboradores (41), los cuales demostraron que los productos de la reacción son varios polisacáridos sencillos (celohexaosa, celotetraosa, celotriosa y celobiosa) y glucosa acetilados. Estas reacciones no presentan interés desde el punto de vista preparativo, únicamente han sido utilizadas para llegar a una mejor comprensión de la estructura de la celulosa.

En la hidrólisis parcial provocada por ácidos minerales diluidos o por ácidos orgánicos (oxálico, fórmico y acético), se obtiene la *hidrocelulosa*, la cual no es una sustancia definida, sino una mezcla muy compleja de moléculas de cadena más corta que la celulosa inicial, junto con productos de una degradación avanzada y sin carácter celulósico, tales como celobiosa y otros polisacáridos sencillos y glucosa; los primeros se encuentran en el interior de la fibra, mientras que los fragmentos sencillos constituyen las capas exteriores y regiones amorfas más fácilmente accesibles. Tampoco este proceso tiene interés preparativo desde el punto de vista técnico, solamente ha de tomarse en consideración como alteración indeseable en la separación de la celulosa de la madera con lejías bisulfíticas y en los procesos de nitratación y acetilación, ya que la presencia de moléculas más cortas actúa desfavorablemente sobre las propiedades mecánicas y sobre la estabilidad química y térmica de la celulosa y sus ésteres.

La acción de los ácidos minerales fuertes produce sucesivamente *amiloide* o productos análogos como la *celulosa de Guignet* o celulosa que origina fácilmente disoluciones coloidales de gran estabilidad, *celodretrinas*, desde celopentaosa hasta celobiosa y finalmente, glucosa.

Técnicamente sólo interesa la hidrólisis completa, proceso conocido por *sacarificación* de la celulosa, aunque no se produzca sacarosa. Se

(40) K. HESS y H. FRIESE - *Ber.* - 63 - B - 518 - (1930).

(41) W. N. HAWORTH, E. L. HIRST y col. - *J. Chem. Soc.* - 2369 - (1932).

consigue por tratamiento con ácidos concentrados (BERGIUS, con ácido clorhídrico de una concentración mínima del 40 %) o diluidos (MELSENS, sulfúrico del 3 al 5 %; THORN y ZETTERLUND clorhídrico del 0,7 %) (42); estos últimos han sido mejorados en el método de SCHOLLER (43) en el cual el ácido sulfúrico diluido (0,4 %) actúa a 150-180 % y 5-8 atmósferas en un sistema percolador, es decir, de tratamientos sucesivos y muy cortos, con lo cual se evita la descomposición del azúcar producido como consecuencia de una temperatura elevada a un pH excesivamente bajo. En este último método se obtiene finalmente una disolución con el 4 % de azúcar; con rendimientos totales del orden del 97 % del teórico.

En la descomposición hidrolítica de la celulosa de algodón, prácticamente exenta de pentosanas, resulta una disolución que sólo contiene glucosa, pero a partir de celulosas de otros orígenes o directamente sobre madera o fibras celulósicas junto a aquel monosacárido se encuentran otros de seis o cinco carbonos (hexosas o pentosas); así, una de las mezclas obtenidas por el método de Bergius tenía la composición:

Glucosa . . . . .	61,9 %
Manosa . . . . .	24,7 %
Galastosa . . . . .	4,0 %
Fructosa . . . . .	1,4 %
Xilosa . . . . .	8,0 %

A partir de la fibra de esparto y utilizando el método de MONIER-WILLIAMS (44): tratamiento en frío con ácido sulfúrico del 72 % y ebullición con ácido diluido, hemos obtenido el 70,8 % de una mezcla de azúcares reductores, con el 64,3 % de glucosa y el 35,7 % restante de pentosas, principalmente xilosa.

### Aprovechamiento del jugo azucarado

La disolución azucarada resultante en la hidrólisis puede utilizarse según tres caminos diferentes y los tres de gran interés.

El primero, la concentración y purificación de la disolución, con vista a obtener un jarabe de glucosa o hasta este último azúcar como producto sólido, resulta ser el camino más laborioso, sobre todo por la presencia de las indicadas pentosas, aunque la aplicación del método cromatográfico con o sin intercambiadores iónicos facilitará la opera-

(42) En M. TOMBO. - *Temas forestales* - C. S. I. C. - Zaragoza - (1943) - pág. 163.

(43) SCHOLLER, *Chem. Ztg.* - 63 - 737, 752 - (1939).

(44) G. W. MONIER-WILLIAMS - *Chem. Soc. Trans.* - 119 - 803 - (1921).

ción, tanto en lo que respecta a la eliminación de colorantes y electrolitos que impurifican la disolución, como a la separación de unos y otros azúcares. La glucosa es interesante no sólo por su aplicación directa en las industrias alimenticias, sino también como primera materia en la preparación de algunos compuestos tan interesantes y útiles como los ácidos ascórbico o vitamina C y glucónico.

El segundo consiste en la transformación de la glucosa y de los otros azúcares que la acompañan en varias sustancias utilizables, ya directamente, ya a través de nuevos procesos, realizadas aquellas transformaciones como consecuencia de la actividad de organismos inferiores, es decir, en procesos fermentativos. Entre dichas sustancias presenta el mayor interés el etanol o alcohol etílico, el cual se origina principalmente en la acción de levaduras del género *Saccharomyces* sólo sobre la glucosa, fructosa y manosa, pero no sobre las pentosas, xilosa y arabinosa. La fermentación del mosto resultante en la sacarificación de madera de coníferas por el método de BERGIUS produce unos 35 litros de alcohol absoluto a partir de 100 kg. de aquella y por el de Scholler, unos 23 litros.

### Aplicaciones del alcohol etílico

Sale de los límites de este trabajo la enumeración de todas las aplicaciones del alcohol etílico, pero me limitaré a recordar su extenso empleo como disolvente, combustible (solo o como alcohol absoluto en mezcla con la gasolina), en bebidas y licores, por su actividad antiséptica y finalmente como primera materia de la industria química. En esta última aplicación puede actuar a lo largo de los siguientes procesos generales:

a) Esterificado con ácidos orgánicos o minerales: los ésteres obtenidos se utilizan directamente como disolventes, gelatinizantes, en medicina o por su olor agradable en perfumería e industrias alimenticias. o bien son sustancias intermedias para la introducción del radical etilo, caso del sulfato y de los haluros etílicos o en la preparación de sustancias tan interesantes como los hipnóticos *luminal*, *veronal* y *sulfonal*; febrífugos, como la *antipirina* y el *piramidón*; colorantes, como la *tartrazina*; y tantas otras.

b) Deshidratado, como etileno o éter etílico. El primero constituye, a su vez, primera materia para la fabricación de materiales plásticos (policloruro de vinilo, poliestireno y *politeno*), cauchos (*Buna S.* y *Thiocol*), sustancias antidetonantes que mejoran las características de las gasolinas (el dibromuro de etileno), insecticidas (el óxido de etileno), disolventes de poca volatilidad (celosolves y ésteres del glicol), explosi-

vos (dinitrato del glicol), agentes emulsionantes (etanol-aminas) y directamente para acelerar la maduración de los frutos. El segundo constituye un disolvente universal de las sustancias orgánicas de carácter no polar, su aplicación más importante es en mezcla con el alcohol para la fabricación de pólvoras de nitrocelulosa.

c) Oxidado a acetaldehído, ácido acético y cloral o su hidrato. El primero, entre otras aplicaciones, en la del explosivo autárquico, la pentrita; el ácido acético, en la del acetato de celulosa, *aspirina*, y vinagre artificial; el hidrato de cloral, además de como hipnótico, como sustancia intermedia en la fabricación del cloroformo y el conocido D. D. T. Dentro de este grupo podemos incluir la obtención del explosivo fulminato de mercurio.

En los países ricos en yacimientos petrolíferos carece de interés el empleo del alcohol etílico y superiores procedentes de la fermentación en la industria, ya que resulta mucho más económico el obtenido por hidratación de hidrocarburos etilénicos, subproductos de la elaboración física y química de las gasolinas, pero donde no puede disponerse de dichas primeras materias, caso de nuestra nación, el proceso de sacarificación ligado a la fermentación puede llegar a constituir una de las condiciones clave decisivas para la creación de una gran industria química.

### **Producción de glicerina**

Una simple modificación de las condiciones bajo las cuales se realiza la fermentación alcohólica, la alcalinización del medio, determina a expensas de una disminución en el rendimiento de alcohol, el aumento en el de glicerina. Esta sustancia se forma ya en las condiciones normales, si bien en pequeña proporción (2,5 al 3,3 % del azúcar fermentado), pero aumenta hasta el 25 % por adición de sulfito sódico (Conns-tein y Ludecke), mezcla de sulfitos y bisulfitos alcalinos (Cocking-Lily) y carbonato sódico (Eoff). Simultáneamente se forma una tercera parte del peso en glicerina de acetaldehído y alrededor de 30 partes de alcohol por 100 de azúcar fermentescible. La glicerina posee múltiples aplicaciones, entre las cuales se destacan las de como agente anticongelante y trinitrato (nitroglicerina). Si bien las grasas constituyen la fuente tradicional de glicerina, como subproducto de la fabricación de jabones, el empleo directo de las mismas en la alimentación y en la industria y la tendencia a sustituir los jabones típicos por detergentes sintéticos, que mejoran sus características, hace cada vez más interesante la utilización del método fermentativo. Por otra parte, parece más lógica desde el punto de vista quimiúrgico, la transformación directa del

material vegetal celulósico en glicerina, que la de otros productos, aunque también de origen vegetal, pero de carácter *más noble* que aquel, o la indirecta a través de animales, ya que en este último caso se han de consumir más horas de trabajo entre la materia vegetal inicial y el producto final.

### Otras fermentaciones

La sustitución de las levaduras por bacterias, determina una modificación en los productos de la fermentación. Entre aquellas son más importantes las que originan los alcoholes homólogos del etílico, los que en la fermentación por levaduras sobre materiales que contienen simultáneamente al substrato azucarado materias proteicas constituyen el aceite de fusel. Junto a dichos alcoholes se forman ácidos volátiles y gases neutros, principalmente anhídrido carbónico e hidrógeno, también se forma acetona y en algunos casos compuestos más complejos como acetoina ( $\text{CH}_3\text{-CO-CHOH-CH}_3$ ) y ácido pirúvico ( $\text{CH}_3\text{-CO-COOH}$ ).

Las tres bacterias que han alcanzado importancia técnica son el *Clostridium acetobutylicum* (Mc. COY, FRED, PETERSON, y HASTINGS, descubierto por WEIZMANN (el actual presidente del Estado de Israel) en 1911, el *Bacillus acetoethylicus* (*B. acetoethylicum*) (NORTHROP, ASHE y SENIOR en 1919) que parece idéntico al *Bacillus macerans*, descubierto como productor de acetona por SCHARDINGER en 1905 y finalmente el *Clostridium butylicum* (DONKER), aislado por BEIJERINCK en 1893.

El primero produce sobre un substrato con el 2 % de glucosa las proporciones de los distintos productos indicados en la tabla siguiente, los que se diferencian tanto cuali como cuantitativamente, según se adicione o no al medio el 2 % de carbonato cálcico.

Gramos por 100 de glucosa en el medio (45)

	Sin $\text{CO}_3\text{Ca}$	Con $\text{CO}_3\text{Ca}$
Anhídrido carbónico	54	47,5
Hidrógeno	1,5	2,1
Acido fórmico	indicios	indicios
Acido acético	4,7	10,2
Acido butírico	2,1	26,6
Etanol	2,4	3,5
Butanol	23	4,3
Acetona	7,2	indicios
Acetoina	3,1	2,5

(45) Según VAN DER LEK, en S. C. PRESCOTT y C. G. DUUN. - *Microbiología Industrial* - Aguilar - Madrid - pág. 237.

Pero no solamente fermenta la glucosa por la acción del báculo de Weizmann, sino que también lo hacen otros monosacáridos que no responden a la levadura, de los cuales nos interesa especialmente la xilosa acompañante de aquella en los jugos resultante en la sacarificación de la madera y materiales fibrosos como el esparto. Se ha observado por UNDERKOFER y colaboradores (46) que la sustitución de un 40 % de harina de maíz por xilosa no altera los rendimientos de aquella como sustrato único. La xilosa por sí sola produce la mezcla butanol-acetona-etanol en la relación 61-29-10 (47).

El *Bac. acetoethylicum*, de carácter aerobio, produce una mezcla de acetona y etanol junto a ácidos volátiles y puede actuar como el anterior, tanto sobre glucosa como sobre xilosa; así, según NORTHOP y colaboradores (48) se obtienen a partir de ambos azúcares los rendimientos siguientes:

	<u>Acetona</u>	<u>Etanol</u>	(por 100 de azúcar)
Glucosa	9-10	22-23	
Xilosa	4- 5	18-20	

por lo que también puede utilizarse este proceso sobre sacarificados de madera y otros materiales vegetales celulósicos: por lo cual, FREED y colaboradores, obtuvieron, a partir de 100 kgs. de cáscaras de avena sacarificadas, 7,2 kgs. de etanol, 3,9 kgs. de acetona y 1,4 kgs. de ácidos volátiles, principalmente acético.

Finalmente, el *Clostridium butylicum* (BEIJERINCK), anaerobio, produce, además de los compuestos indicados en los anteriores, el alcohol isopropílico. OSBURN y colaboradores (49) encuentran a partir de 100 grs. de glucosa:

0,7	grs. de etanol
5	» de isopropanol
22 <sup>1</sup> / <sub>4</sub>	» de butanol
4	» de ácido acético
8	» de ácido butírico
48,3	» de anhídrido carbónico
1,3	» de hidrógeno

con utilización del 93'5 % del carbono contenido en el sustrato inicial.

(46) UNDERKOFER, L. A. CHRISTENSEN L. M. y FULMER E. I. - *Ind. Eng. Chem.* - 28 350 - (1936).

(47) Valores de PETERSON y colaboradores en PRESCOTT. - obra cit., pág. 223.

(48) J. H. NORTHOP, L. H. ASHE y J. K. SENIOR. - *Jour. Biol. Chem.* - 39 - 1 - (1919).

(49) O. L. OSBURN, R. W. BROWN y C. H. WERKMAN. - *Jour. Biol. Chem.* - 121 - 685- (1937).

Este proceso ha sido empleado por SJOGLANDER y colaboradores (50) sobre el jugo de sacarificación de diferentes maderas, encontrando un mayor rendimiento en etanol e isopropanol, así como producción de acetona, a expensas de una menor proporción en butanol.

En conjunto, los tres procesos constituyen una fuente de importantes materias primas con innumerables aplicaciones, de las cuales daré un breve resumen.

La acetona se utiliza como tal por su carácter de disolvente del acetileno, ésteres celulósicos, etc., o como primera materia química que permite la obtención de cauchos (de dimetilbutanodieno o Metilcaucho), plásticos (derivados del ácido metacrílico), agresivos químicos y otros muchos productos de la actual industria química.

El butanol directamente o esterificado por diferentes ácidos, resulta un disolvente superior a los derivados del etanol y alcohol amílico; también constituye primera materia para la obtención del butanodieno, cuya polimerización origina los distintos tipos de cauchos Buna.

El alcohol isopropílico también se comporta como magnífico disolvente y puede reemplazar ventajosamente al etílico y a la acetona en múltiples industrias, en especial en la fabricación de perfumes y cosméticos.

La aplicación más interesante del ácido butírico es su transformación en pentanona (dimetilcetona), que ya por sí sola, ya adicionada a gasolinas origina combustibles de magníficas características; así, la cetona pura tiene un índice de octano superior a 100 (alrededor de 115), por lo cual constituye un supercarburante, que permite utilizar motores de elevada relación de compresión y adicionado a una gasolina de bajo índice de octano (fuertemente detonante), lo eleva francamente. LEFRANC (51) encuentra que una gasolina de I. de O. de 60 aumenta hasta 73 si se mezcla con el 20 % de cetona y en presencia del 0,8 % de tetraetilplomo llega a ser de 91. También permite estabilizar las mezclas gasolina-alcohol hidratado.

Los gases producidos en todas estas fermentaciones, en peso superior al de los restantes productos, encuentra asimismo aplicación, como tales: el carbónico como hielo seco, y el hidrógeno para hidrogenaciones catalíticas (por ejemplo, endurecimiento de grasas) o bien ambos unidos en forma de metanol, cuyas aplicaciones son por lo menos tan amplias como las del etanol.

(50) N. O. SJOGLANDER, A. F. LANGLYKKE y W. H. PETERSON. - *Ind. Eng. Chem.* - 30 nr - 1251 - (1938).

(51) LEFRANC. - *Les'cètones. Carburant a gran pouvoir indètonant*, en *Actualités Sc. et Ind.* n.º 936 - (1943).

Estos procesos pueden aplicarse directamente sobre el sacarificado del material celulósico, o bien después de realizada en él la fermentación etílico o glicerínica, de forma a aprovechar las pentosas que han quedado sin transformar.

Otros productos resultantes en procesos fermentativos bacterianos son los ácidos propiónico y láctico producidos a partir de la glucosa por los *Propionibacterium* y *Lactobacillus*, respectivamente, el butanodiol-2-3 fácilmente transformable en butanodieno por varios miembros del género *Aerobacter*; mientras que diversos mohos producen los ácidos cítrico (*Aspergillus niger*, principalmente), glucónico (específicamente el *Penicillium purpurogenum*, variedad *rubisclerotium* THOM) y también el láctico por varios *Rhizopus*, especialmente el *oryzae* (WENT y GEERLINGS-394 y 395), con los cuales se obtienen rendimientos superiores (hasta del 62 %) a los de la acción bacteriana. No parece que se hayan aplicado estos procesos sobre hidrolizados de materiales celulósicos, aunque no es previsible ninguna razón especial contra dicha utilización.

### Obtención de levaduras

La tercera aplicación del jugo azucarado resultante en la hidrólisis de los materiales celulósicos es la producción de levaduras, utilizables directamente como alimento del ganado (levaduras-pienso); o como fuentes de proteínas, de los amino-ácidos procedentes del desdoblamiento de las mismas o de vitaminas.

Pueden utilizarse para este fin la totalidad de los azúcares contenidos en el jugo procedente de la sacarificación, tanto las hexosas como las pentosas, o bien solamente las segundas después de haber transformado a la glucosa, fructosa y manosa en alcohol etílico. Más conveniente sería la utilización de los líquidos de prehidrólisis resultantes según la modificación propuesta por GIORDANI-LEONE, la que consiste en eliminar previamente a la hidrólisis del material celulósico aquellas sustancias distintas de la celulosa y lignina, tales como pentosanas, taninos, etc., que en el tratamiento ácido originan otras, por ejemplo, furfural, tóxicas para el *Sacharomyces*, aun en pequeñas concentraciones.

En el primer caso, empleando levadura del tipo *Torula utilis* se llega a un rendimiento en producto seco entre el 35 y 50 % del azúcar fermentescible (52).

(52) H. SCHOLLER. - *Chem. Ztg.* - 60 - 293 - (1936); W. H. PETERSON, J. F. SNELL y W. C. FRAZIER. - *Ind. Eng. Chem.* - 37 - 30 - (1945).

Cuando se utilizan disoluciones que contienen únicamente pentosas el rendimiento pasa del 50 % (53) del azúcar consumido, lo que indica que la levadura asimila otros componentes del jugo además de los azúcares. El líquido residual, después de la eliminación del alcohol producido en la primera etapa, contiene el 0,81 % de reductores.

VIGUERAS y colaboradores han estudiado extensamente en la Universidad de Valencia el aprovechamiento de levaduras sobre hidrolizados de paja y cascarilla de arroz, con resultados análogos a los citados para el caso de otros materiales (54).

La levadura obtenida es perfectamente comparable a la producida en la fermentación de caldos de maíz y cebada o de melazas de remolacha, resulta con un 14 % de agua, y respecto de producto seco contiene alrededor del 50 % de proteína bruta, de la cual el 90 % es perfectamente digestible, del 5 % de materia grasa, un 2 % de fósforo combinado; así como las vitaminas B<sub>1</sub> (tiamina), B<sub>2</sub> (riboflavina y ácido nicotínico), ácido pantoténico, y B<sub>6</sub> (clorhidrato de piridoxina), además de ergosterol, substancia que irradiada convenientemente se transforma en una de las vitaminas D. (factor antirraquítico). Puede aumentarse el contenido en grasas empleando otras levaduras, así, el *Endomyces vernalis* llega a transformar en ellas el 7,6 % de los azúcares presentes en el substrato (&).

En Alemania se produjeron durante 1944 unas 16.000 toneladas de levadura a partir de azúcar de madera y lejías metélicas, de las fábricas de papel y celulosa, destinada exclusivamente a la alimentación humana.

### Descomposición biológica de la celulosa

Los enlaces glucosídicos entre los eslabones anhidroglucosa de la macromolécula celulósica pueden ser atacados por otro camino, además de por hidrólisis ácida, por la acción de enzimas elaboradas por organismos inferiores, tanto bacterias, como hongos.

Inicialmente se supuso por WINOGRADSKY (55) respecto de la acción

---

(&) Al tiempo de publicarse este trabajo he tenido conocimiento de otro de J. GARRIDO, L. HIDALGO y A. REUS en Revista de Ciencia Aplicada - V - 312 - (julio-agosto-1951), en el cual se aborda en escala de laboratorio la utilización de los prehidrolizados de esparto que podrían obtenerse como fase previa a la obtención de celulosa en las fábricas de papel. También utilizan cultivos de *Torula* (o *Turolopsis*) utilis, consiguiendo rendimientos del 48 % respecto de los azúcares consumidos. Este trabajo se ha realizado en la Sección de Fermentaciones Industriales del Patronato Juan de la Cierva de Investigación Técnica.

(53) E. F. KURTH. - *Ind. Eng. Chem.* - 38 - 204 - (1946).

(54) *Anales de la Universidad de Valencia* - 24 - cuaderno II - (1950-51) - pág. 88.

(55) S. WINOGRADSKY. - *Ann. inst. Pasteur* - 43 - 549 - (1949); en HEUSER, *Cellulose Chemistry* - Wiley-New. York - (1946) - pág. 559.

bacteriana y por LÜDTKE de la provocada por hongos (56) y como consecuencia de la aparición de productos de carácter ácido en ambos procesos, que previamente a la descomposición propiamente dicha se oxidan los grupos alcohol primario y aldehído libres existentes en la molécula hasta carboxilos. Pero esta hipótesis precisaría de la presencia de enzimas de carácter oxidante fuera de los organismos que las elaboran, un hecho altamente improbable. En la actualidad y principalmente por los trabajos de NORMAN y FULLER (57) queda eliminada dicha teoría, tanto por su imposibilidad desde el punto de vista biológico, como por haberse comprobado por PRINGSHEIM (58) la presencia de glucosa y celobiosa en los productos de la descomposición y que los compuestos ácidos observados son sencillamente ácidos inferiores producidos por fermentaciones posteriores a la simple hidrólisis enzimática.

GRASSMANN y colaboradores (59) han aislado las dos enzimas sueltas por Pringsheim, la *celulasa* que ataca los enlaces glucosídicos sobre materiales de carácter débilmente reductor, desde la celulosa hasta hexaosas, por lo que también puede considerársele una *polisacaras*, y la *celobiasa*, más bien una *oligosacaras*, que actúa desde aquel hexasacárido hasta la celobiosa con formación final de la glucosa; la primera es una exoenzima que determina la solubilización del sustrato, que entonces puede ser atacado, ya dentro del jugo celular por la segunda: una vez producida la glucosa, es sometida a la acción de los sistemas que originan los diversos productos que anteriormente se estudiaron: ácidos, alcoholes y gases.

En la descomposición provocada por bacterias se han caracterizado por OMELIANSKY (60), dos tipos diferentes, de los que son ejemplos el *Bacillus methanigenes* y el *fossicularum*; mientras que el primero produce metano, el segundo sólo hidrógeno, ambos junto a dióxido de carbono (tabla).

Productos de degradación % de celulosa	<i>Bac. methanigenes</i>	<i>Bac. fossicularum</i>
Ácidos grasos	49,1	65,7
Dióxido de carbono	41,7	27,9
Metano	6,7	No
Hidrógeno	No	0,4

(56) LÜDTKE. - *Biochem. Z.* - 285-89 - (1936); en íd.

(57) A. G. NORMAN y W. H. FULLER. - *Advances in Enzymology* - vol. 2 - 248 - (1942).

(58) H. PRINGSHEIM. - *Z. physiol. Chem.* - 78 - 266 - (1912), en HEUSER, obra cit., pág. 567.

(59) GRASSMANN, ZECHMEISTER, TÓTH y STADLER. - *Ann.* - 503 - 167 - (1933).

(60) EN NORD y VITUCCI. - *Advances in Enzymology* - vol. 8 - (1948) - pág. 266.

La mezcla de ácidos grasos está constituida principalmente por los acético y butírico, en la relación molar 1,7 a 1 (en peso de 1,15 a 1), junto con valeriano y fórmico en pequeñas proporciones.

Desde el punto de vista de la aplicación de estos procesos como productores de materias primas en sustitución del método combinado hidrólisis ácida-fermentación, parecen presentar la dificultad de la pequeña velocidad con que se realizan; si bien MAC FADEN y BLAXALL (61) y VIRTANEN (62) han demostrado que ciertas bacterias termofílicas, las cuales actúan preferentemente entre 55 y 65°, lo hacen mucho más rápidamente, lo que hace posible la utilización técnica de las mismas para la preparación de levaduras-pienso, alcoholes o gases combustibles.

También podría llegarse a la etapa glucosa, inhibiendo la descomposición posterior por adición de ciertos antisépticos que destruyen las enzimas de la fermentación sin afectar a las hidrolíticas.

Entre los hongos que atacan a la celulosa se destacan dos tipos: los que actúan exclusivamente sobre ella sin modificar la lignina que la acompaña en la madera y fibras, como el *Merilius domesticus*, conocido hongo de la madera (putrefacción parda o seca), y los que crecen principalmente sobre árboles vivos, atacando primero a la lignina, de forma que sólo se inicia la acción sobre la celulosa cuando aquella ha sido destruida casi totalmente, ejemplo es el *Polyporus annosis* (putrefacción blanca). Los primeros permiten la obtención de una lignina casi pura, por un método que podría competir con los químicos, aunque desde el punto de vista económico no parece adecuado, ya que los productos de la descomposición de la celulosa, principalmente ácido oxálico, presentan menor interés que los obtenidos por otros caminos. Pero los segundos, aunque aún no parecen haber sido utilizados, sí presentan interés económico, ya que pueden producir una celulosa muy pura y blanca sin el consumo de reactivos químicos.

(61) en HEUSER. - Obra cit. - pág. 561.

(62) A. I. VIRTANEN - en PRESCOTT - obra. cit., pág. 366.

Con este trabajo, en el cual he intentado eliminar, en lo posible, términos y conceptos de especialista, únicamente he deseado dar una breve visión de una de las actividades que considero de mayor interés, no sólo desde el limitado punto de vista de una de las ramas de la ciencia química, sino desde el más amplio y ambicioso de la proyección de los conocimientos químicos, físicos y biológicos hacia un fin de enorme importancia social. Importancia especialmente destacable en el ámbito regional de nuestra Universidad, y en el cual, debe intervenir, en mi criterio, con todas sus posibilidades su Facultad de Ciencias, ya que en nuestros días carece de todo sentido la diferenciación entre Ciencia «pura» y «aplicada»; la segunda utilizando una frase de Huxley, «no es más que la aplicación de la primera a problemas particulares a partir de principios generales establecidos por la razón y la observación». De acuerdo con este concepto, la Universidad de hoy en general, y sus Facultades experimentales en particular tienden a la formación de verdaderos profesionales, sin que sea preciso para ello desviarse de la ortodoxia científica más pura.

Este criterio coincide con el manifestado recientemente por nuestro Ministro de Educación Nacional, Dr. Ruiz Jiménez, quien espera que la Universidad se superará de su actual crisis mundial, si se vuelve a enlazarla con los problemas del momento y con las características y cuestiones de la región en que se hallan establecidas.

Que dicha ambición llegue a constituir una realidad no solamente depende de nosotros, sino que considero preciso que nuestras Organizaciones económicas e industriales, tanto oficiales como particulares, sepan que en esta Casa encontrarán la mejor disposición para enfrentarse con los problemas que puedan ser abordados con nuestros medios y conocimientos, y que estamos deseosos de una colaboración más estrecha con cualesquiera otros organismos, ya que es inútil en el estado actual de la investigación científica, tanto «pura» como «aplicada» todo intento que no vaya realizado por un leal intercambio de ideas y trabajos, lo que se conoce por labor de equipo.

De esta forma podremos poner entre todos nuestro grano de arena en la consecución de un mejor nivel de vida y de una mayor independencia, para que nuestra Murcia vuelva a convertirse en la ciudad que, según un escritor árabe, (AL-SEGUNDI, en su Elogio del Islam español), es «una de las tierras más ricas en frutos y perfumes, en la que la novia que en ella escoja su ajuar puede equiparse del todo, sin necesidad de recurrir para cosa alguna a otra parte», con lo cual colaboraríamos en una España tan grande y libre como todos deseamos.

## FE DE ERRATAS

<i>Pág.</i>	<i>Línea</i>	<i>Dice</i>	<i>Debe decir</i>
13	18	Indigotofera	Indigofera
21	16	<i>tenaccisima</i>	<i>tenacissima</i>
34	16	intermiscelares	intermicelares
41	19	oxhidricos	oxhidrilicos
49	fórmula	—	—>
50	37	<i>celodretrinas</i>	<i>celodextrinas</i>
58	23	metíficas	sulfíticas
61	29	<i>cualesquieras</i>	<i>cualesquiera</i>