



# Aportaciones a la Química del esparto español

(*Stipa tenacissima*)

POR EL

DR. GINES GUZMAN GIMENEZ

Profesor Adjunto de la Facultad de Ciencias

*En la presente Memoria quisiéramos recoger parte de la labor, realizada a lo largo de varios años, encaminada a un mayor esclarecimiento de la naturaleza de los constituyentes del esparto español, que nos habrán de llevar a un mejor aprovechamiento de éstos, y en definitiva del esparto en general, que fué el móvil inicial que inspiró al Profesor Soler, al proponernos plan de trabajo, para el que desde aquí mostramos nuestra más profunda gratitud, por la continua ayuda de todo género que nos ha dispensado. Primero, en nuestra época de estudiante, inculcándonos el afán de trabajo y contribuyendo a nuestra formación, después cediéndonos un puesto de trabajo en sus laboratorios, e incluso permitiéndonos ayudarle en su tarea docente, pero sobre todo hemos sido dichosos al recibir sus continuos y valiosos consejos.*

*Al Consejo Superior de Investigaciones Científicas agradecemos igualmente su ayuda económica manteniéndonos como becario del Instituto «Alonso Barba», en su Sección de Química Orgánica, en Murcia. Una subvención del S. E. P. E. M. nos permitió permanecer en Inglaterra, en la Universidad de Bristol, donde pudimos realizar una de las fases de nuestro trabajo, bajo la dirección del Dr. J. K. N. Jones, del Departamento de Química Orgánica. Para organismos y personas, vaya nuestra sincera gratitud.*



## CARACTERISTICAS BOTANICAS Y AGRICOLAS

El esparto (*Stipa tenacissima*, L. ó *Macrochloa tenacissima*, Kunth), pertenece al orden de las glumiflorales, familia de las gramináceas, tribu agrostídeas, subtribu estipeas. Junto a los caracteres del género *Stipa* (propuesto por LINNEO), que comprende más de 100 especies de los trópicos y zonas templadas, tiene el esparto sus características específicas, que llevaron a LOEFLING (discípulo de LINNEO) en 1756, a proponer el nombre específico de «tenacissima». Presenta panoja contraída, glumilla externa bífida, con arista en la escotadura, hoja muy fuerte, larga y enrollada, que puede alcanzar un metro de altura.

Muy relacionada con el esparto existe otra especie de la misma familia, el *Albardín* (*Lygeum Spartium*), si bien queda clasificado en la tribu de las orízeas; el mismo LOEFLING, creó el género *Lygeum*, que no cuenta nada más que con esta especie, la cual acompaña muy frecuentemente al esparto y que incluso va recibiendo aplicaciones similares aunque siempre con inferior calidad.

El esparto es planta vivaz, provista de rizomas, que constituye cepa, en un principio compacta, aunque por posterior muerte de las raíces centrales queda formando circos. Las hojas, que alcanzan hasta un metro de altura, tienen una anchura de 1'5 á 4 milímetros, cuando están verdes y abiertas, pero pronto se enrollan por su envés al evaporarse los jugos que contienen aquellas, uniéndose por sus bordes para simular la constitución cilíndrica que presentan, y que recuerda al junco, si bien no en el tacto, ya que en el esparto es áspero por la presencia de una especial vellosidad. La floración del esparto se verifica en los meses de abril o mayo, según el clima, la maduración en mayo o junio y la diseminación inmediatamente que madura el fruto. La semilla germina en el otoño siguiente a la maduración, pero puede guardarse durante un año en habitación adecuada, conservando el poder germinativo. Más frecuente es la reproducción por plantación, y toda atocha retorna lozana, cuando después de arrancar sus hojas se «quemán las viejas».

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

El esparto necesita luz abundante, la sombra le perjudica notablemente. Se encuentra en toda clase de terrenos, aunque sean areniscos, pedregosos y pocos profundos, pero prefiere los terrenos calizos y yesosos, y se da mal en los que domina mucho la arcilla.

Es planta que no exige suelos profundos y vegeta lo mismo en los muy sustanciosos, que en los pobres, si bien como es natural se da mejor en aquellos. Vive en los suelos esteparios, caracterizados por la absoluta carencia de mantillo, gran proporción de cal y de sales magnésicas, sódicas o potásicas (especialmente no falta el cloruro sódico), y escasa humedad. El esparto se cría en climas duros, de inviernos fríos y veranos ardientes, gran sequedad atmosférica y escasas lluvias; la proximidad de las costas, parece favorecer su calidad.

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

### El esparto en el campo español

Desde los primeros tiempos de nuestra era aparecen descripciones que permiten considerar a nuestra patria como la cuna de esta especie vegetal.

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

POMPONIO MELA, en su *Situ Orbis*, del siglo I después de J. C. dice: «El esparto, cuyo aprovechamiento se inició muchos siglos después del lino, no se comenzó a usar hasta la guerra que los púnicos llevaron primeramente a Hispania. Trátase de una hierba que crece espontáneamente y que no puede sembrarse; una especie de junco propio de terrenos áridos. En Africa se produce esparto pequeño y sin ninguna utilidad. En la España Citerior se encuentra en una zona de la Carthaginiense, y no en toda, sino sólo en parte, donde lo hace inclusive en las montañas.

Los campesinos confeccionan de él sus lechos, su fuego, sus antorchas y sus calzados: sus pastores hacen sus vestidos».

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

Mas, participando del criterio de que «...y no puede sembrarse», en España se prescindió durante mucho tiempo de la creación de espartizales, y lo que es peor, a las plantas crecidas espontáneamente no se les sometía a cuidado alguno. Todo lo más, se seguía la práctica árabe de quemar las atochas viejas, consiguiéndose así una regeneración de la planta, ya que el atraso en el ciclo, permitía una recuperación de reservas por parte de la tierra, unas procedentes de la atmósfera y otra de la potasa originada en la combustión. Alguna vez, en Murcia, se hacía la operación de «quitar las viejas», que consistía en despojar a la planta, de todos los raigones viejos y enfermizos. De no practicar estas operaciones, las hojas secas y raíces entrarían en putrefacción perjudicando a las plantas extraordinariamente. También es necesario, al menos cada cuatro o cinco años, el limpiar el atochar de otras plantas que le invaden con facilidad (tomillo, romero y cardos, especialmente). Más recientemente, algunos propietarios de la provincia de Murcia, se decidieron a la repoblación, si bien inicialmente se tendía sólo a plantar en rodales calvos de espartizales ya existentes.

Durante mucho tiempo se ha carecido de orientación en cuanto a recolección de semilla en buenas condiciones de germinación, y debido a la excesiva sensibilidad de las plantitas jóvenes, se tuvo siempre temor en emprender estas repoblaciones, ya que era problemático el resultado de la siembra. No obstante, un buen resultado pagaba con creces el riesgo, pues un espartizal creado artificialmente llega a producir el doble que uno natural, ya que además es posible la selección de calidades. Aun actualmente, se cuenta con algunos otros inconvenientes, como es el escaso porcentaje de fertilidad de las semillas, que resulta como estériles de un 82 a un 89 % de éstas. Esto hace que se considere esencial, un estudio razonado de la dependencia entre fertilidad y circunstancias de recogida, cultivo, variedades, etc., importante faceta de que se ocupará el Servicio del Esparto. Debe recalcarse la necesidad de practicar la siembra inicial en semilleros de donde se haga el posterior trasplante. La época de siembra más adecuada es el otoño, y el trasplante en febrero, o marzo, según el clima con el fin de que no sufra la plantita las posibles heladas, a las que naturalmente son muy sensibles.

La recogida del esparto sólo debe hacerse una vez al año, aunque algunos, los menos, opinan que deberían hacerse dos o más recolecciones, atendiendo a las diferentes clases de hojas. El arranque debe hacerse en

## Aportaciones a la Química del esparto español

tiempo seco, cuando el terreno no esté reblandecido, haciéndose la operación con ayuda de la «arrancadera» o «agarradera» que consiste en un trozo de hierro o madera, cilíndrico, de un centímetro de diámetro y 20 de largo, que atado diestramente a la muñeca del «Hacero» (obrero arrancador, que transporta su labor hasta el lugar de tendido), logra arrancar la mata. Repitiendo esta operación, cuando el manajo alcanza unos 5 mm de diámetro, se deja en el suelo. Cada tres manajos forman una manada y cada doce de éstas un haz. Cada tres haces una carga que pesa 12 kgs. aproximadamente, después de seco.

Recogidas estas ideas generales sobre el cultivo del esparto en España, reproducimos una tabla comparativa de producciones por provincias, según los datos recogidos por el Servicio del Esparto, correspondientes a la campaña de 1951-52.

En la tabla adjunta se recogen los datos, clasificando la producción por provincias y por clases. Se observa que la distribución de las zonas esparteras abarca al Centro y Levante español aunque hay tendencia a la repoblación del Sur, siendo Granada y Almería las provincias andaluzas que aportan una buena proporción de esparto, especialmente de calidad papelera.

DISTRIBUCION DEL ESPARTO PRODUCIDO DURANTE LA CAMPAÑA  
1951-52 POR CLASES Y PROVINCIAS

Provincias	Papelero	Yuterias	Hilados	Capachos	U. Agrícolas	TOTAL
Murcia	850443	20380240	3860428	2281759	1692488	36718958
Albacete	5512249	16807966	2640672	4277662	2445806	31684355
Granada	19611971	1369118	1645237	3370857	511962	26509145
Almería	19982493	3393732	356434	888524	232524	24853502
Jaén	282424	84862	29302	2138280	49119	2583987
Madrid	1855976	412729	95778	25067	70980	2460530
Toledo	1763177	—	—	334029	1075	2098281
Valencia	335693	674927	130765	49895	755671	1946951
Málaga	709503	76383	127267	291448	47324	1251925
Alicante	145947	80619	137762	471177	124764	960269
Cuenca	558550	15558	1749	22582	1505	599944
Guadalajara	333232	4243	29302	25471	74952	467200
Ciudad Real	5905	18387	12683	—	25975	62950
Córdoba	1687	2828	—	1395	1505	7415
Castellón	—	—	—	—	400	400
Totales Kgs.	59602850	43321592	9067379	14178146	6035845	132205812

A poco que se haga una observación superficial de la tabla de producción se hace patente cómo la provincia de Murcia por sí sola suministra



aproximadamente el 28 % de la producción nacional, y algo menos produce la provincia de Albacete.

Sirva esta consideración como una confirmación más del interés que presentaba el estudio del esparto español en la Universidad murciana. Por otro lado obsérvese la gran proporción de esparto de esta región que consumen las yuterías y otras fábricas de hilados, como prueba de la buena calidad de éste. Esto hace que si bien nuestros estudios se han realizado especialmente sobre la fibra en sí, nosotros concebimos las principales aplicaciones que hemos tenido ocasión de desarrollar, con vistas especialmente al aprovechamiento de residuos de yuterías y fábricas de hilados, para lo que ya contamos con algunos proyectos parciales.

En el transcurso de nuestros trabajos se ha incrementado extraordinariamente el consumo en España del esparto corto, para la fabricación de papel, si bien en la presente Memoria incluiremos algunos de los estudios que hicimos en su día sobre aprovechamiento de esparto para fabricación de celulosa, ya que tuvimos ocasión de emplear métodos distintos de los que siguen las industrias españolas, y que creemos que son los que debían introducirse por producir celulosa de mejor calidad. Como puede observarse en la tabla anterior, aunque no sea el suministro a las papeleras la partida más importante para el reino de Murcia, sí que supone cifras de consideración.

Los usos agrícolas siguen consumiendo una buena proporción de esparto, y el destinado para hilados cada día ha de ir creciendo, conforme se mejoren las características de la fibra, que también es uno de los problemas en que nos vimos envueltos.

## QUIMICA DEL ESPARTO

Una vez planteado el aspecto agrícola-económico del esparto español debemos ya entrar en la parte puramente química y algo en la técnica, aspectos que en verdad, constituyen el objeto de nuestro trabajo, pues si nos hemos permitido hablar de las cuestiones anteriores ha sido, por un lado, en el aspecto botánico para dejar la especie bien catalogada, y por otro en un aspecto agrícola económico, para poner de relieve la importancia que esta especie tiene en España y la justificación del interés del trabajo emprendido, con el sólo fin de revalorizar más y más nuestra riqueza potencial.

**Generalidades sobre los constituyentes químicos del esparto**

En un trabajo anterior (\*) hacíamos unas consideraciones generales sobre los constituyentes del esparto, y hacíamos notar la falta de datos que aparecían en la bibliografía, sobre todo al referirnos de manera específica al esparto español. En nuestro primer trabajo (\*\*), nos encontramos sin más datos sobre la composición del esparto español, que los que realizó MÜLLER, y que ya tuvo ocasión de recoger el Dr. LEVÍ en su conferencia ante el Segundo Congreso Nacional de Química Pura y Aplicada, de Palermo, en mayo de 1926 (1). Además, no se consideraba más constituyentes que los clásicos celulosa, grasa y ceras, «materias pécticas», agua y cenizas. La escasez de datos, nos obligó a iniciar nuestros trabajos con un análisis del vegetal que nos había de servir de materia prima para nuestras posteriores investigaciones. MÜLLER debió realizar sus determinaciones sobre esparto crudo, y a la vez realizó ensayos sobre esparto de origen africano. A nosotros nos interesaba hacer análisis comparativos entre espartos crudos y enriados, para ver si de la composición química, podíamos deducir la alteración que tenía lugar en el proceso fermentativo a que se somete el esparto, para su mejor acondicionamiento en la confección de artículos, y especialmente cuando ha de dedicarse a usos textiles. Realmente no fué definitiva la diferenciación química entre espartos crudos y enriados, en aquella primera época, aunque desde un principio pudimos observar un incremento en el porcentaje de celulosa, consecuencia lógica de la pérdida de materias extraíbles por el agua. La consiguiente disminución de cenizas era de prever, ya que algo de la porción mineral era soluble en agua. La proporción de ceras es muy escasamente variada, si acaso es una pérdida de tipo mecánico. Con el mismo criterio inició sus estudios el Servicio Nacional del Esparto y sus datos y los nuestros pueden ser de utilidad para el establecimiento de normas encaminadas a diferenciar entre espartos crudos y «cocidos». Tendremos ocasión de exponer los resultados obtenidos para espartos de ambas condiciones y sacar ligeras consecuencias.

A la vez que hagamos la descripción de los métodos experimentales, de la manera más breve posible, haremos consideraciones de cuál puede ser el significado de la proporción de constituyentes hallado en cada caso. El estudio de cada constituyente en particular, en cuanto a su constitución íntima se hará más adelante. Pero como ya se indicó al principio, no todos ellos han podido ser estudiados de manera detenida, y por ello sólo se dedicará mayor atención a tres de éstos, celulosa, hemicelulosas y ceras. Cierta atención pondremos también al referirnos a la lignina, y daremos algunas ideas sobre otros constituyentes cuyo estudio sólo tenemos iniciado.

## ANÁLISIS REALIZADOS (PARTE EXPERIMENTAL)

Pretendemos hacer una reseña de las condiciones experimentales en que realizamos las determinaciones de los distintos constituyentes, recogiendo algunos de los resultados. Normalmente cada determinación, la ilustramos con un corto número de resultados en forma tabulada, para no prolongar demasiado este trabajo.

Nuestras determinaciones han abarcado los siguientes datos: humedad, cenizas, silice, lignina, metoxilo, urónicos, celulosa, grasas y ceras, sustancias productoras de furfural, proteínas y extracto acuoso. Esto por lo que respecta al esparto bruto, rudo y enriado, ya que posteriormente de cada uno de los constituyentes aislados se ha hecho un análisis más minucioso, como tendremos ocasión de describir en el caso de las hemi-celulosas y ceras.

Encabezamos estas determinaciones con la tabla de valores de MÜLLER que recoge LEVÍ (1), para que nos vaya sirviendo de comparación a nuestros resultados:

CONSTITUYENTES	ESPARTO DE	
	ESPAÑA	AFRICA
Cenizas	3,72-3,75	3,34-3,67
Agua	9,75-10,30	10,05-10,18
Extr. acuoso	10,68-12,02	10,05-10,18
Grasas y ceras	2,15-2,43	2,51-2,72
Celulosa	50,19-49,52	50,16-47,55
Substancias inerustantes y pecticas	27,23-25,93	28,83-30,53

Como veremos, en algunos datos coincidimos con los de MÜLLER; pero más frecuentemente difieren nuestros resultados de los suyos.

He aquí algunas de las determinaciones realizadas:

*Determinación de humedad.*—Realizamos esta determinación por el procedimiento usual, es decir, varias muestras de esparto en diferentes pesasustancias se someten a 105°, durante unas cuatro horas, obteniendo por diferencia las pérdidas de peso, que se corresponden con el agua inicial en la fibra. Este dato es de suma importancia para poder dar resultados referidos a fibra anhidra, si bien no sirve como valor constante, pues to que está muy influido por las condiciones del medio. Por ello se convierte en necesaria la determinación de humedad de cada lote, antes o durante la realización de análisis de cualquier otro constituyente. He aquí unos resultados para cuatro muestras de fibra cruda y otras cuatro



de esparto enriado. Se trata en ambos casos de muestras desecadas al aire, es decir, que no han sido sometidas a desecación forzada:

Muestra	Peso inicial	Peso desecado	Humedad perdida	% de humedad	% humedad medio
Crudo	1,2592	1,1776	0,0816	6,48	} 6,47
»	1,5304	1,4350	0,0915	6,23	
»	1,5647	1,4670	0,0977	6,66	
»	1,2635	1,1808	0,0827	6,54	
Cocido	1,3022	1,2233	0,0789	6,06	} 6,04
»	1,5310	1,4399	0,0911	5,94	
»	1,4223	1,3358	0,0865	6,08	
»	1,2833	1,2153	0,0780	6,07	

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

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

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

Como se ha indicado, las determinaciones se hicieron sobre fibras de tres tipos. Unas de ellas, crudas, es decir, sin haber sido sometidas a ningún tratamiento, excepto el de desecación al aire. Otras, cocidas, que han sido sometidas a un proceso de enriado, que lleva consigo arrastre de algún componente, y, por último, otras, que hemos llamado picadas, que además del proceso de enriado han sufrido otro de majado, mecánico,

con la consiguiente pérdida de polvo, probablemente mineral. El hecho es que la proporción de cenizas es inferior en el esparto picado que en el simplemente enriado, y en ambos inferior, que en el desecado al aire (crudo).

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

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

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

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

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

*Determinación de lignina.*—Los métodos que normalmente se utilizan para determinación de lignina están basados en la disolución de los constituyentes que le acompañan, por la acción de ácidos minerales fuertes, en los distintos métodos clásicos recomendados por la bibliografía: MAHOOD y CABLE (2), SCHWALBE (3), KLASON (4), SCHORGER (5) y RITTER (6)... Se trata el material previa extracción de materiales grasos y céreos, con ácido sulfúrico o clorhídrico concentrado o bien una mezcla de ambos fijando siempre condiciones de realización y siendo frecuente el que tras la acción de los ácidos concentrados, se realice una ebullición con ácidos diluídos. Aunque todos los métodos están concebidos con vistas a lograr la máxima separación de hidratos de carbono, para la míni-

ma degradación de lignina, ninguno de ellos logra lo propuesto. Siempre tiene lugar en mayor o menor grado: una hidrólisis incompleta de hidratos de carbono, formación de productos de condensación insolubles o alteración de la lignina, y normalmente el conjunto de estas alteraciones.

En nuestras primeras determinaciones seguimos la técnica de RITTER (6). Para ello las muestras de fibra de esparto cortadas y desengrasadas se dejan en maceración en ácido sulfúrico del 72 % a 20° C durante dos horas, con lo cual la descomposición es mínima y parecía ser que tendría lugar la disolución completa de los hidratos de carbono. La mezcla se diluye luego hasta reducir la concentración del ácido al 3 %, se hierve al reflujo por espacio de 4 horas, con lo que quedan hidrolizados y sueltos los hidratos de carbono dextrinados que precipitaron al diluir. El residuo de filtración se desecó y pesó, en crisol de Gooch, de placa filtrante, después de alcanzar constancia de peso a 105° C.

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

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



UNIVERSIDAD DE MURCIA  
FACULTAD DE VETERINARIA  
BIBLIOTECA

De estos datos se deducía un valor medio de lignina de un 22 %, valor sólo ligeramente superior al recogido por DORÉE (7), pero bastante inferior al señalado por MÜLLER, que supone la existencia de un 26,39% de «substancias pécticas» donde posiblemente se refería a lignina.

Posteriormente quisimos estudiar otros métodos de determinación de lignina, observando simultáneamente la influencia del tamaño de las partículas o mejor fibras, sometidas al proceso. Se pretendía también comprobar la influencia que podía tener en la determinación el proceso previo de extracción acuosa que recomiendan algunos autores, en procedimientos más recientes: RITTER, SEBORG y MITCHELL (8) y NORMAN y JENKINS (9).

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



En nuestro laboratorio se realizaron estudios sobre este particular por A. SOLER y A. CARRASCO (7 bis). Los procesos de pre-extracción acuosa llevan consigo la separación de una serie de sustancias (taninos, colorantes...), que al carbonizarse en los procesos ácidos de hidrólisis, pueden provocar un aumento en la lignina aparente. Por otro lado es posible que en este proceso queden los hidratos de carbono un poco más sueltos, y en condiciones por tanto de ser separados con mayor facilidad. No obstante, sobre la eficacia de aquellos, existe disparidad de opiniones, así COHEN y HARRIS (10) aconsejan anular todo pretratamiento por considerar que estos alteran a la lignina, en tanto PHILLIPS y Goss (11) los defienden.

Aplicando el método de NORMAN y JENKINS al esparto, se encontró un porcentaje de lignina muy inferior al hallado por el método de RITTER sin pretratamiento. Se quiso entonces estudiar cuál de los dos resultados podía ser más próximo al verdadero. Se estudiaron previamente las condiciones respecto al grado de desmenuzamiento, habiéndose podido observar que mientras con trituración y tamaño decreciente, siguiendo el método de NORMAN, el rendimiento en lignina baja desde un 17,35 % hasta un 12,95 % (rendimiento mínimo que se alcanza para partículas de 2 mm, en cambio, al seguir el método de RITTER, la influencia del tamaño es relativamente escasa; para partículas de 1 cm sin triturar, se obtienen resultados semejantes a los que hemos recogido en la tabla anterior o algo mayores, aproximadamente un 22,20 % referido a muestra anhidra.

En el proceso de extracción de materiales grasos y céreos previo a la aplicación de uno u otro método, no se observó clara influencia entre los rendimientos en materiales extraíbles, al variar el grado de pulverización, si bien el rendimiento es superior casi en un 1 % que si se utilizan las fibras sin majar. Se logra rápidamente el agotamiento de aquellos materiales con la disminución de tamaño de partícula.

Se determinaron índices de metóxilo por el procedimiento que describen A. SOLER y A. CARRASCO (12) en una y otra lignina encontrando un contenido superior en este radical para la lignina Norman, lo cual parece estar de acuerdo con la presencia en la Ritter de una cierta proporción de hidratos de carbono, escasamente metilados. Por otro lado, se determinó la pérdida aparente de metoxilo en una y otra, siguiendo las directrices que los citados autores indicaron en el mismo trabajo, no encontrando diferencias notables en este aspecto (1,30 y 1,33, de pérdida aparente en metoxilo para las ligninas Norman y Ritter, respectivamente).

Metilando progresivamente las ligninas, de uno y otro método, y realizando paralelamente determinaciones de metoxilo pudieron obser-

var el mayor grado de metilación alcanzado en la lignina. Ritter, que inicialmente tenía un contenido inferior, lo que está de acuerdo con el mismo supuesto de la presencia de una buena proporción de hidratos de carbono aun retenidos por la lignina, en la de Ritter. Recogemos los datos de estos autores, por creer que son muy significativos:

Tipo de lignina	% metox. antes de metilar	% metox. 1. <sup>a</sup> metilación	% metox. 2. <sup>a</sup> metilación	% metox. 3. <sup>a</sup> metilación	% metox. 4. <sup>a</sup> metilación	Aumento de metoxilo
Norman	12,37	18,19	18,48	19,62	20,23	7,86
Ritter	7,88	23,80	24,10	24,91	25,53	17,65

Otro criterio que se siguió para la comprobación de la falta de hidrólisis completa, que suponía el método de Ritter fué la determinación de azúcares reductores resultantes en la hidrólisis, y comprobación de las hemicelulosas retenidas por la lignina aparente. Realmente pudo observarse que los hidratos de carbono aun retenidos no procedían de las hemicelulosas sino que más bien tendrían estructura hexosánica, como acredita el que al hacer la determinación según el procedimiento del floroglúcido, y en las condiciones descritas por A. SOLER y G. GUZMÁN (13), todo él parecía corresponder a homólogos del furfural, como corresponde a exosas.

Los métodos que hemos utilizado, con o sin pretratamiento acuoso, son los más utilizados y tienen por fundamento el sulfúrico del 72%. También podrían emplearse la hidrólisis por álcali, la valoración del clorhídrico liberado en su tratamiento con cloro seco, o bien la acción de sulfitos ácidos. También existen métodos que utilizan el ácido clorhídrico concentrado del 40% (densidad 1,2) ó más concentrado aún. Otros utilizan el clorhídrico gas y otros (KONING y RUMPI) el ácido clorhídrico diluído bajo presión. Pero con todo, los más usados son aquellos del sulfúrico, del 72% en sus diversas modificaciones.

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

Este mismo proceso de hidrólisis por la acción de sulfúrico es el fundamento de la técnica de G. W. MONIER-WILLIAMS (14), para la transformación de celulosa en glucosa, con el que se obtiene un rendimiento de 94,73 % (determinación polarimétrica) o del 94,41 % (determinación por reducción de cobre), y un 90,67 % en glucosa cristalizada.

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

$$C_6H_{10}O_5/C_6H_{12}O_6 = 162/180 = 0,9$$

Utilizamos el método de Benedict, con el reactivo de su nombre. El filtrado correspondiente a cada determinación de lignina,  $R_0$ ,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ , de las señaladas en la tabla anterior, se neutralizó con carbonato sódico (se recomienda la utilización de carbonato bórico) y diluyó en matraz aforado hasta un litro. Teniendo en cuenta las condiciones más favorables para la utilización del Benedict, que recomendábamos en un trabajo nuestro (15), y sabiendo que 10 ml del reactivo empleado se equivalen a 0,037685 gramos de glucosa, pudo calcularse la proporción de reductores expresados en gramos de glucosa por 100 gramos de fibra anhidra. Pero debido a que estos reductores son en realidad mezclas de pentosas y hexosas, es más conveniente dar la proporción de estos azúcares en equivalentes %, ya que así queda simplificado el desglose de este valor en azúcares de 5 y 6 carbonos. Esto sólo nos es posible, gracias a que aisladamente hemos determinado proporción de pentosanas (13), y que como posteriormente diremos, hemos fijado en un 22,3 % referido a fibra anhidra. No nos pasa desapercibido, el error que cometemos al considerar constante esta proporción de pentosanas, y acumular todos los errores de valoración sobre las glucosas, pero sí que nos sirven estas suposiciones, para tener una idea de la proporción de unas y otras, y sobre todo, para expresar los tantos por ciento mínimos de celulosa admisibles, puesto que indicamos los valores realmente presentes, y los deducidos en el supuesto de un rendimiento en la hidrólisis del 95 %, máximo alcanzado en las condiciones tipo establecidas por M. MONIER y WILLIAMS (loc. cit.) (14).

He aquí la tabla de valores:

M.	Reduc. tores %	Reduc. equiv. %	Pentosas equiv. %	Hexosas equiv. %	Glucosa %	Hexosanos %	Pentosanos %	Celul. total %	Mínimo de celulosa %
R <sub>0</sub>	69,11	0,3839	0,1689	0,2150	37,70	33,93	22,3	56,23	59,29
R <sub>1</sub>	58,29	0,3238	0,1689	0,1549	27,88	24,09	22,3	46,39	48,83
R <sub>2</sub>	75,85	0,4214	0,1689	0,2525	45,45	40,91	22,3	73,21	66,54
R <sub>2</sub>	76,49	0,4249	0,1689	0,2550	45,90	41,31	22,3	63,61	66,95
R <sub>4</sub>	71,96	0,3998	0,1689	0,2309	41,56	37,40	22,3	59,70	62,84
R <sub>5</sub>	76,95	0,4247	0,1689	0,2558	46,04	41,44	22,3	63,74	67,09
R <sub>8</sub>	74,85	0,4158	0,1689	0,2469	44,44	40,00	22,3	62,30	65,58

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

Según la tabla de valores experimentales, la proporción media de celulosas es de 66,14 %, si despreciamos los términos correspondientes a R<sub>0</sub>, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, afectados de error experimental, por haber salpicado algún líquido en la neutralización, antes del enrase.

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

Nosotros hemos utilizado el de CROSS y BEVAN en cuanto a tratamiento, pero con una disposiciones semejantes a las recomendadas por V. H. DORÉE, para llevar a cabo el método de cloración de SIEBER y WALTER (16). Es por ello, un método intermedio entre ambos.

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

Para las determinaciones, se hirvieron muestras de unos 5 gramos, durante 25 minutos, con una disolución de hidróxido sódico al 1 %, reponiendo pérdidas por evaporación, para mantener volumen constante. La fibra bien lavada sobre un crisol de Gooch, empotrado en una alargada

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

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

En muestras aparte se determinó la humedad de las fibras utilizadas. Igualmente se determinó la humedad de las celulosas obtenidas, por ello, además del peso de celulosa separada, en la siguiente tabla se indica también el peso correspondiente a celulosa anhidra, expresando el tanto por ciento de humedad de ésta, y por último, damos el rendimiento en gramos de celulosa anhidra por 100 gramos de fibra anhidra.

Se observará que estos valores sobrepasan bastante a los previstos por MÜLLER, si bien tal vez no alcanzan del todo a los recogidos por DORÉE, ya que éste habla de un 80 % de celulosa total, es decir, incluídas pentosanas, que deberían estar retenidas en la celulosa obtenida por este proceso al cloro. En la parte técnica ya hablaremos de la proporción de hemicelulosas, que conservaban estas celulosas, que no permiten que se establezca la retención absoluta de pentosanas, como es frecuente admitir para el proceso al cloro. A continuación resumimos los resultados obtenidos:



Muestra	Peso fibra	% humedad	Fibra anhidra	Celulosa desecada al aire	% humedad	Celulosa anhidra	Rendimiento %
Crudo (C <sub>1</sub> )	5,5204	6,38	5,1682	3,4798	3,83	3,3465	64,75
» (C <sub>2</sub> )	5,2786	6,38	4,9418	3,4402	3,80	3,3095	66,97
Cocido (C <sub>3</sub> )	5,0260	6,30	4,7094	3,2594	3,93	3,1312	66,48
» (C <sub>4</sub> )	5,3847	6,30	5,0355	3,4976	4,05	3,3560	66,64
» (C <sub>5</sub> )	5,3728	6,30	5,0343	3,4794	3,95	3,3416	66,37
Picado (C <sub>6</sub> )	5,4536	6,08	5,1279	3,8003	4,15	3,6426	71,04
» (C <sub>7</sub> )	6,0214	6,08	5,6553	4,0162	4,05	3,8536	68,14
» (C <sub>8</sub> )	5,8226	6,08	5,4686	3,9214	4,06	3,7646	68,84

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

Respecto a la disposición de las alargaderas en campana, conteniendo un Gooch, hemos de advertir que después de varias extracciones, ensayamos un gran embudo de placa filtrante, de forma especial (globosa), que nos permitía realizar el proceso sobre mayor peso de muestra, y con resultados más aceptables. Su boca, relativamente pequeña, nos permitía cerrarla con un tapón que llevaba el tubo de conducción del cloro. Posteriormente, hemos recogido, la nota del español BERGADÁ (17) que propone la utilización de un embudo de placa, con cierre esmerilado, que evita pérdidas de cloro y además le adapta a su alrededor una vasija de refrigeración, para poder hacer cloraciones alternadas en frío y caliente.

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

por el contrario, puede ocurrir la formación de combinaciones policloradas, en cuyo caso resulta un cierto consumo de cloro para la adición sobre dobles enlaces, de los núcleos aromáticos integrantes, aparte del consumido en la formación de la clorolignina, y en cuya adición no se pone en libertad ningún hidrógeno.

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

Muestra	Fibra anhidra	NaOH N/10 (=1,072)	Grs. ClH	Gramos ClH %	Gramos Cl % (a)	Gramos Cl % (b)	Gramos Cl % (c)
C <sub>1</sub>	5,1682	74,10 ml	0,2899	5,60	10,92	20,22	10,02
C <sub>2</sub>	4,9418	72,20 »	0,2825	5,71	11,13	20,71	10,22
C <sub>3</sub>	4,7094	73,30 »	0,2868	6,09	11,87	21,98	10,90
C <sub>4</sub>	5,0355	76,00 »	0,2974	5,90	11,50	21,30	10,56
C <sub>5</sub>	5,0343	78,10 »	0,3056	6,07	11,84	21,91	10,86
C <sub>6</sub>	5,1269	79,20 »	0,3098	6,04	11,77	21,86	10,81
C <sub>7</sub>	5,6553	86,30 »	0,3377	5,90	11,50	21,30	10,56
C <sub>8</sub>	5,4686	81,10 »	0,3172	5,80	11,31	20,94	10,37

En la tabla se han expresado: cantidad de muestra anhidra, sosa consumida en la valoración, ácido clorhídrico que corresponde a este consumo, en gramos por cien, y, por último, se ha hecho el cálculo del cloro que corresponde a este clorhídrico, según estas tres posibilidades: a) Que sólo haya tenido lugar una reacción de cloración normal, b) Que se hayan formado compuestos policlorados, c) Cloración y oxidación simultánea, basándonos para ello en un trabajo de V. CONSTANZI (18).

Los factores empleados para la conversión de datos en clorhídrico a valores en cloro, han sido los siguientes:

Proceso (a),  $f_a = 35,5 \times 2/36,5 = 1,95$  (teórico); para el proceso de policloración (proceso b), utilizamos el factor  $f_b = 21,95/6,08 = 3,61$ , el cual ha sido sacado de unos datos obtenidos por V. CONSTANZI (loc. cit.), e igualmente para el proceso (c) empleamos un factor sacado del mismo trabajo, y es igual a  $f_c = 26,20/14,60 = 1,79$ .

De estos valores se deduce que la proporción de cloro necesaria para el proceso de deslignificación puede oscilar de un 10,92 a un 21,98 %, expresado en gramos de cloro seco sobre 100 gramos de fibra anhidra (13).

*Determinación de pentosanas.*—En un trabajo ya citado (13), dába-

mos cuenta de las determinaciones realizadas, tanto sobre fibra, como en celulosa separada. El proceso de determinación consiste en esencia, en la formación de furfural, por deshidratación de las pentosas en medio ácido (clorhídrico del 13,5 %), destilación de este aldehído, y valoración de él por cualquiera de los métodos que aparecen en la bibliografía (19). Entre los métodos de determinación de furfural, se cuenta, con unos gravimétricos (floroglucina, amoníaco, fenil-hidracina, ácido barbitúrico, pirogalol...), otros volumétricos (fenil-hidracina, óxido de plata, bisulfito, Fehling, bromuro-bromato, hidroxilamina...) y otros colorimétricos (anilina, orcina, bencidina...). De todos ellos seleccionamos como gravimétrico el de la floroglucina y como volumétrico el del bromuro-bromato.

En dicho trabajo estudiamos las condiciones tipo en que debe hacerse la digestión de la fibra, ya que ésta es causa de mayor error que la utilización que uno u otro método.

Las primeras determinaciones se hicieron sobre esparto crudo, empleando clorhídrico del 12 % para la digestión, manteniendo el volumen constante, por reposiciones sucesivas de 30 en 30 cc al avanzar la destilación, recogiendo hasta 270 cc de destilado. Las últimas porciones no daban reacción de furfural, con el reactivo de anilina.

Se tomaron muestras de alrededor de 2 gr y los destilados se precipitaron con 60 cc de disolución clorhídrica de floroglucina, y al cabo de 24 horas el precipitado se recoge en crisol de Gooch, con lecho de amianto, previamente desecado a 105° C y tarado. Se dedujo como valor medio para furfural, un 12,22 % sobre fibra desecada al aire, y 13,06 si se expresa sobre fibra anhidra.

Continuando la destilación hasta 475 cc, valorando esta porción por el mismo método, se obtuvo un peso de floroglúcido, equivalente al 0,66 % de furfural. Este precipitado era totalmente soluble en alcohol a 60° C, de donde se deduce que se trataba del floroglúcido de algún homólogo.

Realizamos otras determinaciones, haciendo uso del método volumétrico de KULLGREN y TYDÉN (20), que se basa en la reacción del furfural con el bromo liberado por la mezcla bromuro-bromato, en medio clorhídrico. Tiene la ventaja de exigir un corto tiempo, comparado con el de la floroglucina. La naturaleza exacta de la reacción del bromo con el furfural no ha sido bien determinada. PERVIER y GORTNER (21), consideran que un mol de furfural reacciona con dos átomos de aquél. POWELL y WHITTAKER (22) encontraron, que en presencia de exceso de bromo, pueden reaccionar hasta 4 átomos. Según GIERISCH (23) el consumo de bromo no es reacción específica del furfural, por lo cual es preciso fijar condiciones tipo para el método. Nosotros seguimos las condiciones de KULLGREN y TYDÉN, empleando molibdato amónico que acelera la adi-

ción del bromo. En cada caso la valoración del exceso de bromo por iodometría, en comparación con un ensayo en blanco, nos permite por diferencia saber el consumo.

Realizado el análisis de varias muestras por este método volumétrico, llegamos a un valor medio de 11,99 % de furfural respecto a fibra desecada al aire y 12,65 % si lo referimos a muestra anhidra. En general hemos observado bastante discrepancia en los resultados, siendo los valores más extremos 11,84 y 12,69 (error límite 7 %). Con objeto de determinar si las diferencias obtenidas en las variaciones volumétricas con relación a las gravimétricas, fuesen ocasionadas por el proceso de digestión de las muestras, sobre una misma porción de destilados, aplicando ambos métodos a partes alícuotas de aquel. Partimos de 350 cc de destilado y no deducimos los homólogos, por lo que no extraña que los valores sean algo más altos en furfural.

La digestión se hizo con clorhídrico del 13,15 %. El control de la reacción con anilina, se llevó con todo cuidado, observándola sobre papel de filtro, en la zona de contacto con una gota de destilado y otra de reactivo recientemente preparado.

En tres muestras de esparto cardado y crudo, obtuvimos los siguientes pares de valores:

*M. n.º 1*

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

*M. n.º 2*

Método floroglucina.	13,01	»	22,15	»
» bromato . .	12,69	»	21,61	»

*M. n.º 3*

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

Se observa siempre que, por el método del bromato, se obtienen valores algo inferiores que por el de la floroglucina. Para una misma muestra, en los casos en que hemos empleado los métodos mixtos se observan errores de uno a otro procedimiento, inferiores al 2,7 %, es decir, menos que la mitad del que apreciamos sobre muestras distintas, analizadas exclusivamente por el método volumétrico. En resumen, queremos destacar la importancia que tienen las condiciones de digestión, como mayor causa de error que el empleo de uno u otro método.

De los resultados medios obtenidos, se llega a la conclusión de que las pentosanas se encuentran en la ligno-celulosa del esparto en una proporción del 21 % expresado sobre la fibra desecada al aire, que pasa a ser del 22,3 cuando se refiere a la fibra anhidra, valores muy superiores a los recogidos por DORÉE, de CROSS y BEVAN (24), que fijan la proporción de hemicelulosas en un 15 %. Nuestro valor es inferior a otros hallados en la bibliografía, según los cuales posee del 26 al 30 % de hemicelulosas.

Aparte de las determinaciones de pentosanas en celulosa que tendremos ocasión de describir, se realizaron otras sobre polvo de esparto (residuo del majado y cardado de la fibra). Se obtuvieron valores siempre superiores al 14,2 % de furfural, equivalente al 24,18 % de pentosanas.

Éstos valores de pentosanas podrían corregirse teniendo en cuenta que los ácidos urónicos presentes en el esparto también son capaces de producir furfural.

*Determinación de ácidos urónicos.*—Se basan estas determinaciones esencialmente en la valoración del  $\text{CO}_2$  desprendido por éstos, en medio ácido, en virtud de un proceso de descarboxilación y deshidratación simultánea. El método original de LEFEVRE, con clorhídrico, ha sido modificado en algunos detalles, por NANJI, PATON y LING (25), por DORÉE (26) y por DICKSON (27). En estos métodos se emplea el ácido clorhídrico, y se precisa un tren de purificación del aire que entra en el aparato, para librarle de anhídrico carbónico, y un sistema de retención de ácido clorhídrico y furfural, a la salida de los gases producidos, para de este modo valorar sólo el carbónico.

Primero montamos un aparato a base de material esmerilado, que en esencia constaba de las siguientes piezas: Un matraz de tres bocas, con dos de ellas ocupadas por refrigerantes, a reflujo, uno de ellos soportando un tubo de bromo para las adiciones de clorhídrico y el otro como camino normal de salida de gases y encaminado a evitar pérdidas de clorhídrico. La tercera boca, permitía la entrada de aire previamente purgado de carbónico, por paso a través de cal sodada y de potasa al 20 %. Los gases que salen del matraz, que pueden arrastrar junto al carbónico, una buena proporción de furfural y de clorhídrico han de purificarse igualmente de estos últimos, para lo que se les pasa previamente a través de una disolución de nitrato de plata al 10 %, habiéndose propuesto muchas modificaciones, en cuanto a la efectividad de la retención de estos acompañantes. La valoración de carbónico la hacíamos recogiendo éste en un matraz con tubuladura lateral en bolas, que permitía una gran superficie de contacto entre carbónico y la barita contenida en este matraz. También es posible la recogida de carbónico

sobre frasquitos conteniendo cal sodada, o cualquiera de las cargas recomendadas en análisis elemental.

Antes de iniciar la valoración ha de acondicionarse por completo el aparato, por paso durante un gran rato de corriente de aire libre de carbónico. Posteriormente se hace la adición de hidróxido de bario al colector de carbónico, nuevo acondicionamiento, e iniciación del desprendimiento, al dejar caer clorhídrico del tubo de bromo a través del refrigerante que lo sostiene.

Igualmente es recomendable la comprobación de las conexiones por un ensayo en blanco para lo que incluso puede utilizarse el carbonato sódico.

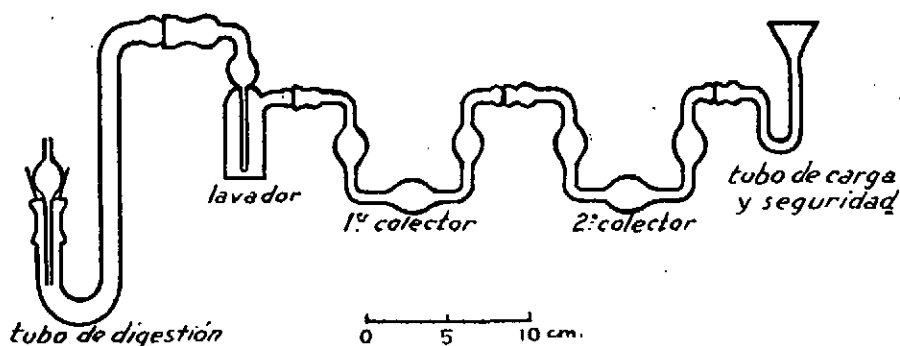
Este método aparte de utilizar muestras un poco elevadas, tiene el inconveniente de ser muy laborioso, en cuanto a tiempo, ya que la operación dura de tres y media a cuatro horas, y además lleva consigo un gran consumo de reactivos, especialmente nitrato de plata, ya que es inevitable el desprendimiento de abundante clorhídrico.

B. VOLLMERT (28), recientemente hizo un estudio sobre la descarboxilación de ácido galacturónico, ácido pectínico y pectina. Según el autor la reacción con clorhídrico no es tan sencilla como pudo creerse en principio. Si bien es rápida la liberación de  $\text{CO}_2$ , hasta un rendimiento del 97 al 98 % del teórico, el desprendimiento puede continuar con la digestión prolongada llegando a alcanzar un 104-110 % en cuarenta horas. Según el autor, la velocidad de desprendimiento, depende de la concentración, calculando que mientras con clorhídrico del 12 % se logra el 100 por 100 de  $\text{CO}_2$  en ocho horas, con clorhídrico de más del 20 % se tiene el mismo efecto en 3-5 horas. Utilizando yodhídrico del 57 % puede terminarse la operación en 1-2 horas. Ácidos más fuertes (clorhídrico de más del 20 % o bromhídrico desde 30 a 40 %) reaccionan tan rápidamente, que el punto final no puede ser observado. En resumen, conviene elegir o ácido clorhídrico del 20 % ó IH del 57 %, si bien los resultados salen por defecto en este último caso, debiendo aplicar un factor de corrección de 1,075 debido al carácter reductor de aquel.

El metoxilo y el  $\text{CO}_2$  pueden determinarse simultáneamente, tratando la muestra con IH del 57 % a 150-160°, arrastrando el  $\text{CO}_2$  liberado y el yoduro de metilo, con nitrógeno a través de una disolución de hidróxido de bario, y después haciéndole pasar por una disolución de bromo en acético y valorando por un lado el exceso de barita con clorhídrico y por otro el yodo con tiosulfato. Decidimos utilizar el mismo artificio experimental, que ya propusieron A. SOLER y A. CARRASCO, para la determinación de metoxilo y que nos permitimos reproducir a continuación:

Ensayos realizados en blanco, nos permitieron comprobar los ajustes y el aparato quedó a punto para posteriores determinaciones. En este aparato, como se observa en la figura, el matraz de digestión queda sustituido por un tubo en U de ramas desiguales, el nitrato de plata se coloca en un lavador que se caracteriza por su eficiencia, y las disoluciones de barita, para la retención de carbónico y la testigo son colocadas en dos colectores en forma de U con tres bolas cada uno. El final se protegía con un tubito que contenía cal sodada.

### Determinación de Ácidos urónicos



Recogemos los datos de las tres últimas determinaciones realizadas sobre muestras desengrasadas de esparto crudo:

Peso muestra	cc. de $\text{ClH N/20 } f=0,9855$		grs. de $\text{CO}_2$ encontrado	grs. de $\text{CO}_2$ corregido	Anhídrido urónico	% de anhídrido urónico
	ensayo blanco	ensayo real				
0,598	13,00	8,65	0,0047	0,0050	0,0200	3,34
0,641	13,00	8,00	0,0052	0,0058	0,0232	3,61
0,863	13,00	6,05	0,0074	0,0079	0,0316	3,59

La dispersión observada en los resultados no debe extrañarnos, pues según experimentos de CAMBELL y colegas (29), utilizando el aparato diseñado por DICKSON (27), y trabajando en corriente de nitrógeno, pudieron observar que las hexosas y pentosas ordinarias, son capaces de desprender de un 0,4 a un 0,5 % de  $\text{CO}_2$ . Igualmente les ocurre a varios almidones. Así, la glucosa desprende 0,44 % de  $\text{CO}_2$ , la galactosa 0,46, la xilosa 0,4, la arabinosa 0,47, la sacarosa 0,52, el almidón de arroz, 0,45. La fructosa, inulina y ramnosa, incluso superan aquel límite, desprendiendo 0,55, 0,6 y 0,9 % respectivamente. La celulosa puede producir un 0,17, y la 2-3-6-trimetilglucosa, un 0,2 %.

NORMAN (30), obtiene resultados algo más bajos, e indica que los azúcares sencillos, no urónicos, pueden producir un 0,2 % de  $\text{CO}_2$  y lo mismo puede decirse de la sacarosa y almidones. La celulosa de esparto puede dar un 0,16, que ellos dan como urónicos no existentes, la celulosa de álamo 0,4, las de roble 0,5 y la de yute 0,8 %.

Creemos que precisamente el cálculo del contenido urónico de espartos crudos y enriados (ya por los métodos clásicos o ya por los métodos químicos), puede ser el criterio más probable de discernimiento entre ellos, y tal vez para seguir la marcha del proceso. Pero con todo, la determinación cuantitativa genérica como en el procedimiento que hemos descrito, no será del todo definitiva. Más claridad podrán darnos los métodos cromatográficos, en papel, aplicados a espartos, en distinta fase de enriado, sometidos a hidrólisis previa. Más adelante tendremos ocasión de hacer algunas nuevas consideraciones sobre este aspecto.

*Determinaciones de metoxilo en esparto y lignina.*—Se hicieron determinaciones según el método de VIEBÖCK (31), según la técnica que resume GATTERMANN, en su *Manual de Prácticas de Química Orgánica*, si bien utilizando el diseño representado para el caso de ácidos urónicos, que daba muy buenos resultados, en escala semimicro. El esquema que se mostró para los urónicos, se ha representado en escala 1:3. Las ventajas que vemos al aparato propuesto por A. SOLER y A. CARRASCO, son variadas. El tubo de ataque, permite el uso de cantidades de iodhídrico más pequeñas, y así mientras en la misma escala semimicro, en el Vieböck clásico, se preconiza el uso de 5 cc de iodhídrico ( $d = 1,7$ ), recientemente destilado, en nuestro caso son suficientes 2 cc. En la nota de SOLER y CARRASCO, los autores hicieron advertencias de carácter práctico, tales como la necesidad de regular la corriente de carbónico y la temperatura, esta última debe mantenerse durante el proceso, entre 140 y 150° C. Conviene igualmente, el aislamiento del calor, de la parte no sumergida del tubo de digestión, lo que se logra fácilmente mediante una placa de amianto con dos hendiduras para ambas ramas del tubo en U. En cambio, los colectores, conteniendo el bromo, quedan suficientemente alejados del calor, y no necesitan protección.

Se hicieron ensayos en blanco, sobre vainillina pura, y obtuvieron siempre resultados con error inferior al 0,5 %, que es el admitido. No obstante, al hacer los ensayos sobre muestras, se obtenían dispersiones más elevadas. Recogemos de los citados autores una serie de valores; las determinaciones se hicieron sobre fibras, previamente desengrasadas, y finamente divididas para facilitar el ataque. Las fibras utilizadas eran crudas, ya que en ensayos realizados sobre fibras enriadas, no se observaron diferencias notables:



Peso muestra	Gramos metoxilo	% metoxilo
0,0171	0,00050	2,98
0,0214	0,00068	3,18
0,0248	0,00072	2,83
0,0354	0,00104	2,93
0,0194	0,00056	2,90

De estos valores se deduce un contenido medio en metoxilo de 2,96 %, que calculado sobre fibra anhidra (contenía el 7 % de humedad) equivale a un 3,16 %.

Por otro lado se determinó el contenido en metoxilo, como ya se indicó al hablar de la lignina, en las ligninas aisladas según los métodos de NORMAN y RITTER, obteniendo como resultados respectivos un 12,37 y 7,85 de MeO, valores inferiores a los que cabía esperar del contenido en metoxilo y lignina de la fibra. Las pérdidas aparente de metoxilo, por uno y otro método son del mismo orden, y por tanto la acción degradante en la lignina, caso de que esta sea la causa de la pérdida, es análoga para uno y otro método.

No obstante una cierta parte de esta pérdida, es posible encontrarla en los grupos que acompañan a las hemicelulosas (32). Esto podría quedar explicado del todo, cuando tengamos realizado el estudio completo de los productos de hidrólisis del esparto en medio ácido, y sobre todo siguiendo la marcha de la hidrólisis, por cromatografía en papel, que a su vez nos sacaría de dudas sobre la presencia de ciertos productos de degradación de la lignina.

*Determinación de grasas y ceras.*—En este aspecto se han hecho numerosas determinaciones, utilizando distintos disolventes, los resultados cuantitativos son algo diferentes, y el aspecto del extracto en cada caso bastante variado. Por ello no se puede hablar de manera taxativa de grasas y ceras, sino que es más conveniente especificar de qué extracto se trata, si etéreo, si alcohol-bencénico, si tricloro-etilénico, etc. El problema de cuál es el mejor disolvente y cuál el tiempo adecuado, o el número de extracciones, o incluso la velocidad de extracción, ha sido objeto de estudio por parte de muchos autores, para otros materiales, especialmente para la cera de algodón. En este sentido CARL M. CONRAD (33) hace un resumen, de las opiniones de algunos autores, respecto a las condiciones de extracción de cera de algodón, con diferentes disolventes, haciendo ver los inconvenientes de cada uno, y proponiendo la utilización de alcohol etílico de 95 % para la extracción, dado su mayor poder separador. En comparación con el cloroformo, que es uno de los mejores disol-

ventes llega a la conclusión de que en dos horas el extracto céreo conseguido con alcohol es superior al obtenido con cloroformo en seis horas. El único inconveniente, es que mientras el cloroformo prácticamente arrastra sólo cera, el alcohol se lleva además de éstas algunos azúcares y sustancias no céreas (así, en un algodón de alto contenido céreo arrastra el 37 % de los constituyentes minerales, y el 25% en un algodón de poca cera, mientras el cloroformo arrastra cantidades despreciables). Ahora bien, si tenemos en cuenta que la extracción con cloroformo exige muchísimas más sifonaciones en el Soxhlet, el volumen efectivo de éste es muy superior al del alcohol, y las circunstancias no se pronuncian en favor del cloroformo, que aunque poco cada vez, al fin ha arrastrado buena proporción de sustancias no céreas. El alcohol, en cambio, si bien ha arrastrado las materias no céreas en mayor cuantía, es fácilmente despojable de ellas, pues basta mezclar con cloroformo, y deshacer la fase mediante adición de agua. La capa clorofórmica, contendrá casi toda la cera, y la acuualcohólica, los azúcares y análogos. Si bien esta idea de la transferencia no se nos había ocurrido, es un hecho que ya hace mucho tiempo trabajábamos nosotros, en la extracción con alcohol del 96 %, y estudiábamos, tanto la parte soluble en frío, como la que precipita en el matracito al enfriarse el alcohol etílico. Esta porción que precipita por enfriamiento, y que da algunas de las reacciones clásicas de esteroides (SALKOWSKY, LIEBERMANN...), pretendemos estudiarla en alguna extensión esperando sólo reunir suficiente materia prima.

Las extracciones realizadas con benceno, nos llevan a una cera de color verdoso, por la clorofila, pero más aclarada que cuando la extracción se hace con alcohol-benceno. También hemos estudiado la extracción con éter, mas como no es cuestión de prolongar la descripción, daremos simplemente el resultado de unas cuantas determinaciones realizadas con fin analítico, mediante extracción con alcohol-benceno 1 : 1, valores bien diferentes a los de MÜLLER.

Muestra bruta	Extracto	% Grasas y ceras
8,5000	0,3443	4,05
9,9001	0,4108	4,15
8,3051	0,3364	4,06
8,2223	0,3289	4,00

Estas determinaciones se hicieron sobre muestras de esparto crudo, cortadas y sólo débilmente majadas, que contenían un 6 % de humedad, equivaliendo por tanto el extracto medio obtenido a un 4,30 % si se expresa referido a fibra anhidra.

Posteriormente observamos que desmenuzando suficientemente las partículas se consiguió un adelanto en la extracción, ya que el agotamiento era más rápido, y algo más efectivo como muestran los resultados un poco superiores a los anteriores:

Muestra anhidra	Peso extracto	% extracto
8,2430	0,3792	4,60
9,9001	0,4752	4,80
6,3846	0,3033	4,78
8,3642	0,3981	4,76

Adrede hemos excluído el nombre de grasas y ceras, por no considerarlo muy significativo, ya que en el extracto intervienen otros muchos materiales, como resinas, clorofila, carotenos, etc., etc.

Cuando tratemos del estudio que hemos tenido ocasión de realizar sobre las ceras de esparto, daremos una mayor proporción de resultados, ya que para poder hacernos de suficiente materia prima, tuvimos que repetir las extracciones un gran número de veces, con lo que a la vez tuvimos ocasión de estudiar el uso de los distintos disolventes.

Las determinaciones realizadas sobre esparto enriado, no diferían excesivamente en los resultados, si bien siempre quedaba ligeramente por debajo de los aquí expuestos.

*Determinación de nitrógeno.*—Para la determinación de éste seguimos el método ordinario de KJELDAHL, es decir, la mineralización del nitrógeno orgánico, por la acción de sulfúrico concentrado, hasta pasarlo a la forma del sulfato amónico. Utilizamos como catalizador ácido cloroplátinico. Las determinaciones, las hicimos tanto sobre esparto bruto, como sobre enriado y sobre polvo del desprendido en el majado de la fibra. Se obtuvieron los siguientes resultados:

#### ESPARTO CRUDO

Peso muestra anhidra	Peso nitrógeno	% nitrógeno
3,284	0,0160	0,48
3,243	0,0159	0,49
3,107	0,0156	0,50
4,201	0,0218	0,52

#### ESPARTO ENRIADO

3,1463	0,0094	0,30
5,2632	0,0168	0,32
3,6328	0,0105	0,29
4,8527	0,0160	0,33

Supuesto que todo el nitrógeno fuese de tipo proteínico, el contenido medio en proteínas sería de 3,10 %, para el esparto crudo y de 1,93 en el enriado.

Llamamos la atención sobre el elevado porcentaje de nitrógeno, ya que no solía tenerse en cuenta, cuando en cambio es quizá uno de los elementos que más activamente participan en el proceso de enriado, como han tenido ocasión de comprobar CALLAO y VELASCO (34).

Por último se hicieron determinaciones de nitrógeno sobre residuos de esparto (polvo, fibras cortas, etc.), resultando valores de un 0,4 %, lo que supone una proporción aprovechable.

Todavía no descartamos la posibilidad de que parte de este nitrógeno se encuentre en forma de heteroátomo, en algunas otras combinaciones distintas de las proteínas, tal vez alcaloides o amino-óxidos, como estamos intentando identificar.

*Extracto acuoso.*—La determinación de esta fracción, tan indefinida como heterogénea, es de importancia capital, por la participación que tiene en la formación del substrato de las balsas de enriado. Se determinó dejando en contacto, muestras de esparto, pesadas, en agua destilada, durante 24 horas y volviendo a pesar el residuo de fibra, después de filtrar y desecar a 105° C hasta peso constante. Los resultados se comprobaban cada vez, evaporando el filtrado en cápsula tarada. En espartos crudos este extracto osciló del 5 al 7 % si bien en las muestras, del lote que elegimos para análisis total, sólo alcanzó un valor del 5,38 %. En espartos enriados el extracto acuoso decrecía hasta un 2-3 %. Merece la pena que este extracto sea estudiado, y tenemos actualmente separada una porción del mismo, que es oscura, de color pardo marrón, y de olor característico. Pretendemos estudiar en él, siguiendo las técnicas cromatográficas, taninos, proteínas, posibles pectinas, y residuo mineral.

*Composición media de esparto crudo.*—Como resumen de las determinaciones analíticas realizadas, recogemos los valores medios, expresados sobre fibra anhidra, obtenidos para cada uno de los constituyentes fundamentales y los representamos de manera global, en la siguiente tabla:

Lignina NORMAN . . . . .	12,95 %
Celulosa (libre de pentosanas) . . . . .	53,63 »
Pentosanas . . . . .	22,30 »
CO <sub>2</sub> (por urónicos) . . . . .	0,83 »
Cenizas . . . . .	2,49 »
Proteínas (N x 6,25) . . . . .	3,10 »
Grasas y ceras . . . . .	4,73 »
<hr/>	
Total . . . . .	100,03 »
Corrección por cenizas en celulosa. . . . .	0,2 »
<hr/>	
Total. . . . .	99,83 »

Aquilatando más debía expresarse la proporción de colorantes, taninos, etc. La porción de colorantes y algunos otros, va incluida en el concepto de grasas y ceras, que más bien debíamos haber llamado extracto benceno-alcohólico 1 : 1.

## CONCLUSIONES

1.º) Sobre muestra de esparto crudo y enriado, se han realizado las siguientes determinaciones: cenizas y contenido en sílice, humedad, lignina, celulosa, índice de cloro, reductores por hidrólisis, contenido en grasas resinas y ceras, contenido en pentosanas, determinación de metoxilo, contenido en ácidos urónicos, contenido en nitrógeno, y extracto acuoso.

2.º) Al estudiar la determinación de lignina, se recoge un estudio comparativo entre los métodos de NORMAN y RITTER, estableciéndose un contenido en lignina, según NORMAN del 12,95 %.

3.º) El contenido en celulosa CROSS y BEVAN, es superior al que figura en la bibliografía. Se demuestra que la celulosa CROSS y BEVAN, no contiene todas las pentosanas, como normalmente se admitía.

4.º) Al determinar contenido en pentosanas, se comparan los métodos, gravimétrico del floroglúcido, y volumétrico de KULLGREN y TYDEN. El 2.º método da valores ligeramente inferiores. Se observa que la mayor fuente de error en las determinaciones está en el proceso de digestión. Se fija el contenido en pentosanas, en un 22,3 %, para esparto normal, mientras siempre se daban valores del 15 %. Se determinó el contenido en sustancias pentosánicas, en el polvo de esparto, observando una alta producción de furfural, llamando la atención sobre esta posible fuente para el citado aldehído.

5.º) Para la determinación de ácidos urónicos se utilizó el semimétodo de VOLLMART, con ácido iodhídrico, utilizando un aparato modificado, que nos sirve para determinación, separada o simultánea, de metoxilo y urónicos. Se obtiene un porcentaje en urónicos del 3,5 %.

6.º) Se determinó el contenido en grasas, resinas y ceras, observándose sólo una ligera disminución de porcentajes, en espartos enriados. Se determinó contenido céreo en polvo de esparto, que aún con valores más bajos que los citados en la bibliografía, se trata de una fuente de ceras remunerativa.

7.º) El contenido medio en nitrógeno, es equivalente a 3,10 % de proteínas en los crudos y a 1,93 en enriados. La presencia de este componente es de interés en la explicación del proceso de enriado.

8.º) El extracto acuoso en fibras de superior calidad, alcanzó valores de un 5,38 %, en fibras crudas, que decrecía al 2-3 por % en fibras enriadas.

9.º) Se resumen en forma de tabla los resultados obtenidos.

## BIBLIOGRAFIA

- (\*) A. SOLER y G. GUZMÁN, *Contribución al estudio del esparto español. Anales Univ. Murcia*. Primer trimestre, 1950-51.
- (\*\*) G. GUZMÁN, *Cultivo, aprovechamiento y transformaciones del esparto*. Concurso Excmra. Diputación Provincial de Murcia, 1948.
- (1) G. LEVI, *Chim. et Ind.* (1927), 18, 156; *id.* (1927), 18, 336.
  - (2) S. A. MAHOOD y D. E. CABLE, *Ind. Eng. Chem.* (1922), 14, 933.
  - (3) C. G. SCHVALBE, *Papier Fabrik.* (1925), 23, 174.
  - (4) P. KLASON, *Cellulosechem.* (1923), 4, '81.
  - (5) A. W. SCHORGEN, *Chemistry of cellulose and Wood*, 524, Londres.
  - (6) BERL-LUNGE-D'ANS, *Métodos de análisis químico industrial* (1948), V, 1.530.
  - (7) CH. DOREC, *The methods of cellulose chemistry*, New York (1947), p. 373.
  - (7 bis) A. SOLER y A. CARRASCO, *Anales R. Soc. Fis. y Quím.*, L (13), (1954), 99.
  - (8) RITTER, SEDORC y MITCHELL, *Ind. Eng. Chem. Anal.* (1932), 4, 202.
  - (9) NORMAN y JENKINS, *Biochem. J.* (1934), 28, 2147; (1937), 15, 1567.
  - (10) W. E. COHEN y E. HARRIS, *Ind. Eng. Chem. Anal.* (1937), 9, 234.
  - (11) PHILLIPS y GOSS, *J. Assoc. Off. Agric. Chemists.* (1936), 19, 341.
  - (12) A. SOLER y A. CARRASCO, *Anal. Real Soc. Esp. Fis. y Quím.* (1951), 47, 235.
  - (13) A. SOLER y G. GUZMÁN, *An. Real Soc. Esp. de Fis. y Quím.* (1951), 47, 373.
  - (14) G. W. MONIER-WILLIAMS, *Chem. Soc. Trans.* (1921), 119, 803.
  - (15) G. GUZMÁN, *Los azúcares reductores y su determinación cuantitativa*, septiembre 1947 (Reválida de licenciatura).
  - (16) R. SISDER y L. E. WALTER, *Papier Fabrik* (1913), 11, 1179.
  - (17) L. BERGADÁ, *Revista de Ciencia Aplicada* (1950), 17, 535.
  - (18) V. CONSTANZI, *Ión* (1945), V, 42.
  - (19) L. VILLANÚA, *Información de Quím. Analítica* (1950), IV, 19.
  - (20) C. KULLGREEN y H. TYDEN, *Ingeniörsvetenskaps Akads.*, Haulingar, núm. 34. Estocolmo, 1929.
  - (21) N. C. PERVERI y R. A. GORTNER, *Ind. Eng. Chem.* (1923), 15, 1167, 1255.
  - (22) POWELL y WHITTAKER, *J. Soc. Ind.* (1924), 43, 35.
  - (23) W. GIERISCH, *Cellulose Chem.* (1925), 6, 6, 81.
  - (24) C. F. CROSS y E. J. BEVAN, *Chem. Soc. Trans.* (1918), 113, 182.
  - (25) NANJI, PATON y LING, *J. Soc. Chem. Ind.* (1925), 44, 253.
  - (26) W. H. DORE, *J. Amer. Chem. Soc.* (1926), 48, 232.
  - (27) A. D. DICKSON y otros, *J. Amer. Chem. Soc.* (1930), 52, 775.
  - (28) B. VOLLMART, *Makromol. Chem.* (1949), 3, 140.
  - (29) W. CAMPBELL y otros, *Nature* (1938), 142, 912.
  - (30) A. G. NORMAN, *Nature* (1938), 143, 284.
  - (31) F. VIEBOCK y A. SCHWAPPACH, *Ber.* (1930), 63, 3207.
  - (32) C. J. RITTER y E. F. KURTH, *Ind. Eng. Chem.* (1933), 25, 1250.
  - (33) C. M. CONRAD, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* (1944), 16, 745.
  - (34) V. CALLAO y E. E. VELASCO, *Microbiología Española* (1952), V, 39.

## LIGNINA

La lignina en el esparto, juega un importante papel, por tratarse esta fibra de una lignocelulosa típica, dentro de la clasificación de Frémy (1-lignocelulosas, 2-pectocelulosa, 3-mucocelulosa, 4-adipocelulosa y cuticelulosa), aunque si se hace una revisión un poco más profunda se puede decir que participa de las características de los otros grupos también, sin que pueda considerarse como pectocelulosa típica, como parece ser que hicieron CROSS y BEVAN.

Las ligninas en general (1) son polímeros complicados de estructura no esclarecida del todo, aunque parece ser que podrían considerarse, como integrados por el monómero fenil-propano, unidad que por deshidratación y enlace progresivo, formaría el polímero. Se sabe que el enlace de los diversos grupos, es de tipo éter, entre dos moléculas de fenol, o una de fenol y otra de alcohol que pierden agua, en la cadena lateral del fenil-propano. Los hechos parecen estar a favor de una estructura cíclica fenólica, metoxilada en parte. Pero ha sido FREUDENBERG (2), el que ha estudiado de manera más convincente, la naturaleza de la lignina, y la ha definido como el «componente metoxilado cíclico de la madera», tal que si se despoja de metoxilo y oxhídrido, queda carbono e hidrógeno, en la relación 1 es a 1, como en el benceno. La coexistencia entre hidratos de carbono (celulosa, pentosanas, substancias de carácter péptico, etc.), con la lignina hizo pensar en una unión de tipo químico entre los grupos fenólicos de lignina y grupos OH de los materiales hidrocarbonados. No obstante, como tendremos ocasión de indicar parecen más firmes las opiniones que defienden una unión de tipo físico. Con el criterio de unión química, JAYME y HENKE llegaron a pensar, que en el caso de la madera de abeto los grupos hexosa, están unidos con preferencia a grupos guayaquilícos. Cuando se habla de las determinaciones de lignina realizadas por nosotros, se hace ver la pertinaz retención



de hidratos de carbono por parte de la lignina, especialmente en el método de RITTER, lo cual en principio parecía pronunciarse por esta ligazón química, si bien también una unión de tipo físico es suficiente para explicar esta retención e incluso es mucho más sencillo de explicar el aflojamiento que sufre el complejo lignina-celulosa-hemicelulosas, cuando los procedimientos de aislamiento de lignina van precedidos de un período de ebullición prolongada.

La investigación de la lignina de esparto puede ser uno de los próximos puntos de estudio, dentro del intento de abarcar el conocimiento integral del esparto, que se inició en el laboratorio de Química Orgánica de la Universidad de Murcia, ya que hasta ahora sobre este componente sólo se estudiaron cuestiones generales, con vistas a la comprobación de métodos de determinación, más que pensando en la naturaleza verdadera del componente.

Como es sabido, el problema de investigación en el campo de la lignina, es sumamente complejo. No obstante, son muchos los investigadores, que hoy laboran en este campo. Continuamente se publican trabajos, sobre aclaraciones de la estructura de algunas ligninas. Es el caso de TH. LIESER y W. SCHAACK (3), que en 1950 publicaba ya la 11.<sup>a</sup> comunicación hacia el conocimiento de las ligninas y sobre todo es el caso de la larga vida de los trabajos de FREUDENBERG, que van abarcando todos los aspectos de la Química de la lignina. Algunos trabajos recientes de su escuela, van encaminados a la síntesis bioquímica de sustancias lignínicas (4), y en otros consiguen artificialmente ligninas particulares, como han hecho al reproducir la lignina metilada de pino (5). A la investigación de las estructuras, y al estudio de analogía o diferencias, entre unas y otras, contribuyen muy eficazmente los espectros en el infrarrojo y en el ultravioleta, de ellos han publicado una gran serie (con infrarrojo), los miembros de la escuela de FREUDENBERG (6), para lignina y sustancias lignínicas.

Pero la verdadera investigación en el campo de las ligninas naturales, exige algún procedimiento de extracción, que evite las condiciones energidas, en que normalmente se hace esta separación, y con este fin han publicado, SCHUBERT y NORD, una serie de trabajos bajo el título general de investigación de lignina y lignificación (7). Explican un método de separación de lignina nativa, por extracción alcohólica, a la temperatura ambiente, si bien éste sólo permite separar un 3 % del contenido total en lignina, rendimiento que aumenta cuando la madera o material a extraer, se somete a la acción enzimática de algunos hongos, tales como el «*Poria vaillantii*» y «*Lencites sepiaria*» (basidiomicetos) (8). Determinan los autores la identidad de ambas ligninas, nativa y liberada



por enzimas, basándose en los siguientes criterios químicos: Contenido en carbono, hidrógeno, metoxilo, metoxilo en su acetato y metoxilo en su fenilhidrazona. También los espectros en el ultravioleta y en el infrarrojo son análogos. El hecho de que la lignina nativa y extra nativa resulten idénticas, hace poco probable la hipótesis de que exista verdadera unión química entre lignina e hidratos de carbono, más bien la unión debe ser de tipo físico, ya que por sí sola una unión de este tipo sería suficiente para explicar las dificultades de extracción por disolventes orgánicos.

Creemos que sería interesante un estudio de la lignina de esparto, separada por estos métodos enzimáticos y hacer entonces el estudio de tallado de componentes y estructura ante el ultravioleta e infrarrojo, estableciendo la comparación entre lignina nativa, lignina separada por acción enzimática previa y lignina Norman y Ritter.

Por último, a la luz de las técnicas cromatográficas, puede darse un gran avance a la química de la lignina. A. BAILEY (9), pudo separar por cromatografía, 4 fracciones de distintos grados de fluorescencia, y posteriormente quiso comprobar si esta diferencia cromatográfica estaba amparada en una real diferencia química, y qué relaciones podían existir entre unas y otras fracciones. Ante el ultravioleta (10), eran fácilmente distinguibles todas las fracciones, si bien todas presentaban un máximo para la misma longitud de onda (280  $m\mu$ ) en el caso de la lignina de pino (y otro máximo a menor longitud de onda pero menos claro). Variaban algo en la cresta y en los correspondientes valores de la extinción específica. Esto demostraba la presencia de los mismos grupos cromóforos (responsables de máximos) y el que las fracciones están relacionadas químicamente; posiblemente existirán otros grupos que por su escaso poder cromóforo no se manifiestan.

Parece ser que las ligninas de uno u otro género botánico tienen aspecto claramente diferente.

La cromatografía inicial de la lignina, se realizó sobre tiras de celulosa, usando acetato de butilo como eluyente (11). El espectro de absorción de estos materiales fué determinado en dioxano. El dioxano se destila varias veces, antes de su utilización, y por sí tiene su transmisión en los 21  $m\mu$

BIBLIOGRAFIA

- (1) O. FERNÁNDEZ, *Féculas y ligninas*, Madrid (1949).
- (2) FREUDENBERG, *Ber.* (1938), 71, 1880.
- (3) LIESER y SCHAACK, *Ber.* (1950), 1, 72.
- (4) FREUDENBERG y HEIMBERGER, *Ber.* (1950), 6, 519.
- (5) FREUDENBERG y KRAFT, *Ber.* (1950), 6, 530.
- (6) FREUDENBERG y SIEBERT, HEIMBERGER y KRAFT, *Ber.* (1950), 6, 533.
- (7) SCHUBERT y NORD, *J. Am. Chem. Soc.* (1950), 72, 977; (1950), 72, 3835; (1950), 72, 5337.
- (8) SCHUBERT y NORD, *J. Am. Chem. Soc.* (1950), 72, 3835.
- (9) A. BAILEY, *J. Am. Chem. Soc.* (1951), 73, 2325.
- (10) PATTERSON y HILBERT, *J. Am. Chem. Soc.* (1943), 65, 1862.
- (11) A. F. GILMAN, JR., *Chem. Anal.* (1947), 36, 38.

## CELULOSA

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

Lignocelulosa	Celulosa %.	Lignina %.	Hemicelulosa %.
Yute	65	19-20	15
Cáñamo de Manila	65	14	20
Esparto	65	20	18
Paja de centeno (Normandía)	55	19,5	32
Paja de avena	53	18,5	32

El contenido en celulosa de una fibra puede determinarse por el procedimiento de CROSS y BEVAN (1) que da una celulosa poco degradada, y que arrastra junto a la alfa, las llamadas hemicelulosas, es decir, que nunca es del orden de pureza de la celulosa de algodón normal, pues sólo contiene de 80 a 85 % de celulosa alfa (resistente a la sosa del 17,5 % en peso) y aún esta alfa, no es del todo idéntica a la de algodón, pues siempre da una cierta proporción de furfural, correspondiente a la presencia de pentosanas, principales componentes de las hemicelulosas de esparto.

La identidad con la celulosa normal, de la celulosa alfa o celulosa libre de pentosanas, aislada de las plantas, ha sido materia de frecuentes experimentos (2). Los trabajos de IRVINE, HESS y otros, bajo el punto de vista químico, y de HERZOG, MARK y otros, por el método de rayos X, tienden a demostrar que todas las celulosas son estructuralmente idénticas, pero difieren en la reactividad y en las propiedades físicas.

Una porción de celulosa está integrada por macromoléculas lineales, con una ordenación regular, pero entre ellas se encuentran otros agrupamientos celulósicos en estado más o menos desordenado (3). A su vez cada una de las unidades estructurales consta de un elevado número de eslabones de anhidro-glucosa, en forma piranósica, y unidos unos con otros por enlaces en beta, de manera que las estructuras lineales originadas (macromoléculas lineales) presentan gran resistencia química y mecánica.

La longitud es variable, con respecto al manantial y proceso de aislamiento, y así mientras que una celulosa de algodón sin blanquear presenta fibras de unas 25 micras de longitud, equivalente a unos 5.000 eslabones (y a un peso molecular de aproximadamente 800.000), otras celulosas comerciales presentan longitudes de fibras del orden de 0,05 a 3 micras (100 a 600 eslabones).

Primeramente se supuso que el anillo hexagonal de las unidades de glucopiranososa poseerían una estructura plana (4), pero pronto, fué sustituida por una disposición tridimensional, con forma sillón o hama-ca (5), que permite una gran movilidad de tales unidades, las cuales pueden girar con relación a las contiguas, alrededor de los puentes de oxígeno glucosídico, hasta un ángulo de 270°. En consecuencia las moléculas lineales son capaces de adoptar muchas configuraciones diferentes.

Esta última estructura ha sido discutida en años recientes, a partir del estudio cinético de la hidrólisis de la celulosa, provocada por ácidos concentrados, proponiendo HILLER y PACSU (6), un nuevo modelo que contiene por cada 256 eslabones de anhidro glucosa, uno de cadena abierta, hidratado en el grupo aldehído, que está unido de la forma ordinaria por el carbono 1, en enlace semiacetalico, y por el 4 se une respectivamente a los carbonos 4 y 1 de los 2 eslabones vecinos, ligándose además por intermedio del carbono 5 al 1 de otro eslabón extremo de otras de las cadenas normales.

Como hemos indicado el conjunto celulósico posee dos estructuras, cristalina y amorfa. La relación en que se encuentran, ha sido objeto de numerosas investigaciones (7). Los resultados depende del método utilizado, pero los más correctos son sin duda, los conseguidos mediante métodos físicos, en especial los de HERMAN (8), a partir de los espectros de absorción con rayos X, de los que se deducen un 30 % de material amorfo en los linters de algodón y hasta el 60 % en celulosas regeneradas.

En las zonas cristalinas, la ordenación regular de las moléculas (o partes de moléculas), viene determinada por la presencia de enlaces o puentes de hidrógeno, estabilizados por el sistema resonante que originan ante el constante trasiego del hidrógeno. La existencia de tales enla-

ces 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.

La celulosa es especialmente reactiva, en parte debido a la gran presencia de oxhidrilos y en parte a la de grupos aldehídos libres; el número de estos últimos crecerá con la degradación de moléculas.

A causa de los grupos OH la celulosa es asiento de reacciones de sustitución y de adición, muchas de ellas, especialmente las de sustitución, tienen gran importancia técnica (esterificación de los grupos OH por ácidos minerales sulfónicos o carboxílicos; su esterificación o mejor eterificación, en la que los hidrógenos aparecen sustituidos por radicales alquílicos, que a su vez pueden ser portadores de otros grupos funcionales; también pueden sustituirse los hidrógenos de los OH, por átomos metálicos; sustitución de los grupos OH íntegramente por otros, tales como el  $\text{NO}_2$  ó el  $\text{NH}_2$ ; oxidación de los grupos alcohol primario; oxidación de las estructuras glicol, con formación de 2 funciones carbonílicas y ruptura de anillos hexagonales).

Sobre el mecanismo de estas reacciones se han propuesto diversas teorías. Así, HESS (9) 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 la molécula que constituyen una micela, de tal modo que en un momento dado puede darse el caso que coexistan una forma con celulosa totalmente sustituido y celulosa inalterada, por encontrarse en región más interna o más inaccesible.

Por el contrario, otros como MATHIEU (10) y TIMELL (11) defienden un mecanismo permutoide o casi homogéneo, llamado también topoquímico, 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.

Menos frecuentes son las reacciones en las que como consecuencia del volumen del sustituyente o del estado de la celulosa, sólo reaccionan los oxhidrilos localizados en la superficie de la fibra. Y otro caso posible es el de tipo intermedio en el que, iniciándose la reacción en la superficie de la fibra (no de la micela) ésta progresa lentamente capa a capa. Estas reacciones son llamadas por FREY-WISLING, macro-heterogéneas.

Una descripción sobre derivados de interés de la celulosa, puede encontrarse en un trabajo reciente de A. SOLER (12).

En el aspecto constitucional no hemos hecho estudios especiales sobre la celulosa, por ser materia sobradamente conocida, aunque no el caso

concreto de la de esparto. Según CHEL-JAFFARD (13), al comparar las características micrográficas de pajas, esparto, lino y algodón, encuentran contradicciones respecto a su comportamiento para usos técnicos, y opinan que mientras el esparto debe compararse en su comportamiento al algodón en cambio formarían otra agrupación las pajas y lino. Esto está muy de acuerdo con la buena cualidad de los papeles fabricados de esparto (entre éstos podría citarse el llamado papel pluma), que junto a las características que corresponden a la celulosa de algodón, presentan un elevado grado de afieltramiento, dado el tamaño y forma de las fibrillas celulósicas.

La celulosa en general se prepara por múltiples métodos, pero de ellos sólo se utilizan actualmente para la preparación de celulosa de esparto, el llamado proceso a la sosa, que es el que sigue las factorías inglesas, y el que se ha adoptado por las papeleras españolas, y el proceso al cloro que es en cambio el que indefectiblemente debía seguirse, por las mejoras que él supone. En un trabajo anterior (14), recogíamos una serie de datos que habíamos encontrado sobre los sucesivos estudios que se hicieron, especialmente en Italia, desde el punto de vista autárquico, para elegir cual fuese el método idóneo, para aplicarlo a esta especial materia prima. En la Estación Experimental de Nápoles se hizo un estudio comparativo de las celulosas preparadas de esparto, según el método de Pomilio (cloro) y el método a la sosa.

Recogemos los datos de LEVÍ, en la siguiente tabla:

	Materia prima: ESPARTO ITALIANO	
	Celulosa Pomilio	Celulosa a la sosa
Cenizas	1,81	3,
Grasas, res. y ceras	1,07	0,73
Extr. acuoso	3,82	6,49
$\alpha$ -celulosa	78,8	72,74
$\beta$ -celulosa	13,9	21,48
$\gamma$ -celulosa	7,3	5,78
Pentosanas	20,04	14,57
Ind. de cobre	2,16	3,74
• de celulosa	0,57	0,70
• de cobre corregido	1,59	3,04

Como se observa, la celulosa obtenida por el método al cloro es superior en muchos aspectos a la preparada por el método inglés a la sosa, pero especialmente se revela esta mejora en el contenido en  $\alpha$ -celulosa y menor índice de cobre como símbolo de una menor degradación. La proporción en cenizas también es inferior, y el hecho de que retenga mayor

proporción de pentosanas, no es factor despreciable para muchos usos.

Las celulosas de *Stipa*, obtenidas por el método al cloro en los ensayos que luego describiremos, nos aparecían ante las reacciones microquímicas, como absolutamente desprovistas de lignina, si bien seguían apareciendo las características fibrillas finas, cortas, terminadas en punta y con un canal muy estrecho. También aparecen unas celulitas cuticulares, en diente de sierra, curvadas, muy características de las gramíneas. La longitud media de las fibras es de unos 12 mm de longitud por un diámetro de  $11\mu$ .

El método al cloro, en su primer aspecto técnico, fué patentado por MENCIER y DAVIES en 1872, haciendo el tratamiento con cloro, seguido por otro alcalino diluído, pero no tuvo esta patente aceptación industrial. En 1919, CATALDI, propone el uso de cloro gaseoso para la extracción de celulosa, mientras que VAINS y PETERSON, proponen el uso de disolución acuosa de cloro. En 1920 el italiano POMILIO ya montó en Italia una fábrica de celulosa, en colaboración con la de sosa electrolítica de Bussi y con otra de Nápoles, pero la celulosa salía cara.

P. WAENTEC y W. GIERISCH, en Alemania en 1920, patentaron otro procedimiento de extracción de celulosa al cloro, y recuperaban parte de éste al estado de clorhídrico puro.

El proceso electrolítico de KELLNER en 1885, no tuvo aplicación industrial, aunque sí para pequeñas cantidades, y resultaba ser un proceso absolutamente autárquico.

POMILIO (16), hace observar que tan largo retraso en la aplicación industrial de este método, de cloración en cualquiera de sus modificaciones, ha de atribuirse al hecho de que los hombres que lo intentaron no tenían todavía los conocimientos necesarios del manejo y uso en gran escala del gas cloro, o los especialistas de este gas no eran duchos en la tecnología de la celulosa.

El uso del cloro se debe a la gran afinidad de este elemento hacia la lignina, el compuesto de más difícil separación en los vegetales, sobre todo si quiere evitarse la degradación de ella, que al llevar consigo generación de substancias coloreadas, da lugar a pulpas poco blanqueables. Este inconveniente está salvado en cualquiera de los métodos que utilizan el cloro. Además de los ya citados podrían haberse referido las modificaciones de SCHACHT, GERMAIN-MOREZU, WALDHOF, WENZAL, etc.

Durante la cloración, si esta es conducida técnicamente aun en presencia de humedad, con pH netamente ácido y manteniendo la temperatura dentro de ciertos límites (70 a 80° C), no se verifica oxidación.

Si se utiliza cloro disuelto en agua, tendrá lugar enérgica acción oxidante, la utilización de algunos métodos que recomendaban éste proce-



dimiento (ejemplo, el de DE VAINS), fué la causa de los recelos que se han tenido después en la aplicación de los métodos que suponen el uso del cloro.

Según indica J. J. Fox (17), del Instituto Cross y Bevan, el agua sólo ocasiona un entorpecimiento, supone un gran consumo de ésta, dada la poca solubilidad del cloro (solo 0,5 por 100) y además éste forma hipocloroso, que ejerce una violenta acción oxidante, degradando la celulosa, sobre todo cuando actúa en un medio aproximadamente neutro, como ha sido establecido por CLIBBENS RITGE, en el Instituto Shirley, hace unos cuantos años.

El cloro en solución acuosa, podemos decir con CONSTANZI (18), que no es un reactivo apropiado para los procesos de extracción de la fibra y de su elementalización; puede por el contrario, encontrar útiles empleos cuando se quieren eliminar las últimas trazas de lignina presentes, es decir, en los procesos de blanqueo.

Las primeras investigaciones sobre el proceso de cloración (19), se hicieron sobre el yute, y en este proceso CROSS y BEVAN extrajeron una substancia a la que llamaron cloruro de lignina ( $C_{19}H_{18}O_9Cl_4$ , que contenía por tanto un 26,8 % de cloro), y que era arrastrable por disoluciones alcalinas, ácido acético glacial y etanol. Pero como STRONG (20) afirmó, junto a la reacción de cloración podía tener lugar una oxidación.

HEUSER y SIEBER (21) han estudiado sistemáticamente la cloración de la protolignina, estudiando cloro consumido, clorhídrico formado y pérdida de peso en la madera utilizada para los experimentos. Toda la lignina quedaba eliminada en dos horas.

Otra serie de estudios sobre el proceso de cloración han ido sucediéndose. Recientemente TRAYNARD y AYROUD (22), han intentado estudiar de manera sistemática el proceso de absorción de cloro. La cloración, decidieron hacerla teniendo la madera suspendida en un medio anhidro y líquido (anhidro para evitar la oxidación resultante de la presencia simultánea de agua y cloro, y líquido para tener una facilidad más grande de dosificar el cloro no absorbido), (dosificación por yodometría). En principio suspendían la madera, en tetracloruro de carbono y agregaban gota a gota, disolución de cloro en más tetracloruro. Mejor resultado dió la introducción de serrín de madera en una disolución de cloro anhidro en tetracloruro, sometiendo el conjunto a los rayos infrarrojo. Una débil agitación, hacía homogénea la masa. El aparato se mantenía a temperatura constante, pero pudieron observar la influencia extraordinaria de la luz solar que favorece la absorción.

Los autores observaron que al variar la concentración de la disolución

de cloro, de 30 a 90 gramos por litro, hay proporcionalidad entre consumo y concentración inicial.

Igualmente muestran que la cantidad de cloro absorbido por la madera puede alcanzar un elevado valor (120 gramos de cloro/100 gramos madera), bien por prolongación del proceso, o bien por concentraciones elevadas (90 gramos por litro).

El peso de material arrastrable, crece con el tiempo de ataque. Según los autores el proceso de cloración no es continuo sino que sucede en tres fases, defendiendo que la lignina se encuentra dispuesta, en tres capas, como demuestran por microfotografía con luz polarizada.

### PARTE EXPERIMENTAL (CELULOSAS)

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

Se puede decir que nosotros hemos estudiado siempre el proceso de CROSS y BEVAN, aunque variando las condiciones cada vez. Los ensayos, numerosísimos, se han hecho sobre muestras de esparto crudo, cocido, y picado, habiendo podido comprobar el mayor rendimiento, y la mayor facilidad de preparación con el uso de esparto picado, dada la más fácil penetración del cloro.

Hemos tenido ocasión de comprobar la diferente actuación del cloro gas y cloro acuoso, siendo muchísimo más efectiva en el primero, bastando una o dos cloraciones secas y los alternados tratamientos alcalinos, para conseguir la deslignificación completa. Se consiguieron muchísimas muestras de celulosa, todas ellas de un excelente aspecto, aunque cada una de ellas con su matiz especial, debido a las pequeñas variantes seguidas:

MUESTRA		Peso fibra grs.	Peso celulosa grs.	Rendimiento %	Observaciones
1	Esparto crudo	130	70	53,84	3 cloraciones
2	»	180	101	55,55	
3	»	35	22	62,85	
4	» cocido	25	14	56,00	
5	»	170	80	47,05	
6	»	100	61,5	61,5	fibras separadas
7	»	19	12,31	64,7	sin clorar
8	» picado	200	142,00	71,0	
9	»	150	90,00	60,0	
10	»	130	92,00	63	

Los resultados se han expresado en celulosa desecada al aire, por 100 gramos de fibra en las mismas condiciones.

El dispositivo experimental tuvo que ser improvisado. Usábamos material de hierro esmaltado como lixiviadores. En la cloración colocábamos en serie dos kitasatos, de tamaño medio; el desfibrador era una simple varilla, y así todas las cosas. Para no repetir mucho las cloraciones hacíamos la separación mecánica de las fibras no atacadas, por ello el rendimiento en celulosa no responde a la disponible.

Posteriormente hemos dispuesto de autoclaves, y hemos realizado también extracción de celulosa por el método a la sosa, con diversas concentraciones en alcalí, y modificando presión y temperatura.

También hicimos un ensayo por un procedimiento mixto, entre el llamado al sulfato y el de cloración. La lixiviación primera, la hacemos con alcalí adiconado de sulfuro sódico obteniendo excelentes resultados. Se consigue una celulosa de un aspecto algodonoso, sin necesidad de una segunda cloración y sin llegar al proceso de sulfitación, es decir, que de seguirlo nos daba una celulosa excelente, muy blanca, poco degradada..., debido a la menor crudeza del tratamiento. Aunque por tener que abarcar otros puntos hemos tenido en suspenso este estudio, creemos que es de gran importancia.

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

La celulosa CROSS y BEVAN contiene, junto a hexosanas, otras sustancias productoras de furfural, especialmente pentosanas.

Para tener una idea de la celulosa resistente o celulosa alfa se acostumbra a determinar la pentosanas, y entonces se da la celulosa, como «libre de pentosanas». La corrección no es exacta, pero la determinación de furfural es de un gran valor, para la comparación de celulosas aisladas.

Para un examen completo de celulosas se recomiendan las siguientes determinaciones:

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

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

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

d) Lignina.—Aunque en pequeñas cantidades suele retenerse por

la celulosa alguna lignina. Las determinaciones se hacen por el método ordinario, con sulfúrico del 72 %.

e) Determinación de viscosidad.

f) Determinación de humedad.

Nosotros hicimos todas estas determinaciones que son las recomendadas, no deteniéndonos sin embargo excesivamente en el fraccionamiento, de la porción soluble en alcali.

Los términos alfa, beta y gamma celulosa introducidos por CROSS y HENTGEN, se refieren al fraccionamiento por la acción de sosa concentrada. La fracción insoluble es alfa-celulosa, las otras quedan disueltas. La beta-celulosa reprecipita por adificación, mientras la gamma celulosa, permanece soluble. La alfa es del mismo orden de resistencia que la celulosa de algodón.

*Determinación de celulosa alfa.*—El proceso de maceración, dilución y separación por filtración, pudiendo separar en el filtrado la beta y gamma celulosa.

La técnica seguida, fué la siguiente: 3 gramos de pulpa (celulosa bruta), se mezclaron bien con 35 mls de sosa al 17,5 % (densidad 1.197 a 15°) y después de cinco minutos se añadían otros 40 mls gradualmente, en porciones de 10 mls, durante 10 minutos. Se deja a 20° durante 30 minutos y filtra después de haber mezclado bien con 75 mls de agua a 20° C. El filtrado se pasa varias veces a través del residuo inatacado hasta que efluye claro. Después de lavar con 750 mls de agua, se deja durante 5 minutos sumergido en 40 mls de ácido acético del 10 %, aplicando de nuevo succión y lavando hasta reacción neutra. La celulosa residual, se deseca a 105°, pesando de hora en hora hasta peso constante. Este tiempo se abrevia por uso de alcohol y éter.

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

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

Muestra	M. Húmeda	M. anhidra	Celulosa	$\alpha$ -Celulosa %	Observación %
Cel. Cross I	2,0033	1,8892	1,4880	78,76	5,69
» » I	2,1143	1,9940	1,5662	78,54	5,69
» » II	2,1227	2,0335	1,6037	78,86	4,20
» » II	2,0864	1,9988	1,5411	77,1	4,20
» sosa	1,9788	1,9277	1,4512	75,69	4,40

Las cifras indicadas en la casilla de observaciones se refieren al % de humedad.

Se observa una gran coincidencia con los valores dados por LEVI, para la proporción en alfa de la celulosa al cloro, ellos dan el 78,8 %. En cambio, para la obtenida por el procedimiento a la sosa daban el 72,7 % y nosotros encontramos un 75,69 %.

Si siguiéramos la recomendación de DOERING (23), se obtienen resultados en alfa ligeramente superiores. A nosotros nos resultaron un 1 % más elevados, si bien el autor prevé diferencia del 2,1 hasta el 4,2 %.

El método recomendado por DOERING, consiste: desfibrado cuidadoso que no se altere la estructura de la fibra, confeccionando con el conjunto una masa aplanada, que deseca al aire y desintegra manualmente. una muestra de 2,5 gramos se trata a 20° con 30 cc de sosa del 17,5 %, y deja en maceración con el mínimo manejo. La suspensión es entonces filtrada por succión, a través de un filtro de placa (Jena 11G3) y lava sucesivamente con 50-100 cc de sulfato sódico al 10 %, luego agua, a continuación 50-100 cc de  $\text{SO}_2\text{H}_2$  1N, y más agua hasta que queden los filtrados sin reacción ácida. Recomiendan la omisión del lavado con etanol.

Como hemos indicado la presencia de mayor o menor cantidad de celulosa alfa, es un criterio seguro de medir la calidad de una celulosa. Con esta idea hicimos unos estudios comparativos, de la producción de celulosa CROSS y BEVAN por tres especies vegetales tan relacionadas, como el esparto (*Stipa tenacissima*), albardín (*Lygeum Spartum*), y una plantita que nace entre los atochares, conocida con el nombre de «cerrillos», que pertenece también al género *Stipa*. Se observó cómo la de mayor rendimiento en celulosa total y en alfa, era el esparto, si bien el cerrillo nos dió una proporción intermedia mejorando por tanto al albardín. Por otro lado el cerrillo, de estructura menos leñosa, producía fácilmente celulosa, teniendo además la ventaja de que por el sistema de recolección que se sigue para este vegetal, simple siega, no llevaba consigo los raigones y otros detritus que al quedar inatacados en la desincrustación, altera la limpieza de la celulosa obtenida. El cerrillo, apenas si había sido tenido en cuenta para la preparación de celulosa, y de hecho todavía no han sido establecidas normas que rijan el comercio de este vegetal, que ha de entrar pronto en el concierto de los materiales celulósicos disponibles en nuestra patria.

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

Para obtener estos linters artificiales (24), se trata, la celulosa de

cualquier procedencia, con sosa del 18 % aproximadamente. La celulosa se exprime fuertemente, y se trata de nuevo con disolución alcalina menos concentrada, hasta llegar a conseguir, que no se arrastre más sustancia orgánica. Entonces se sumerge en agua, se centrifuga, obteniéndose siempre celulosa del mismo tipo, cualquiera que sea el origen, y pueda sustituir a la de algodón en todos los casos. Celulosas ennoblecidas así, han sido empleadas con magníficos resultados en la preparación de seda artificial, nitro-celulosas, acetato de celulosa para películas, etc.

Existen otros métodos de ennoblecimiento de celulosas que siguen otros caminos, por ejemplo, tratamientos sucesivos con disoluciones muy diluídas de bisulfito y sosa bajo presión, sucesivos tratamientos con carbonato sódico, etc.

*Determinación de humedad.*—Las celulosas obtenidas, tenían al cabo de unos 30 días de su obtención, y después de haber estado al aire durante este período, las proporciones de agua equivalentes al 3,80 %, 3,83 y 4,15 %.

*Determinación de pentosanas.*—Ya hicimos referencia, al hablar de la determinación de pentosanas sobre la fibra, a un trabajo nuestro (25), en el que se expresan los valores conseguidos para pentosanas en celulosa y en fibra. Operamos sobre la celulosa obtenida por nosotros, según ya se indicó, por un proceso basado en el de CROSS y BEVAN con algunas modificaciones. Se admite ordinariamente, que en el proceso de cloración, se conserva el contenido en pentosanas, en tanto que en la obtención alcalina se arrastran muchas materias productoras de furfural. Operando en las condiciones que referimos en aquel trabajo, y en el presente al hablar de la determinación de pentosanas en fibra, obtuvimos valores algo superiores a los que da LEVI, para la celulosa al cloro y superiores a los del mismo autor para celulosa a la sosa; nuestros valores quedan en cambio muy por encima de los dados por HIRST y colaboradores (26).

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

Celulosa al cloro: 10,49 % de furfural . . 17,83 % pentosanas

Celulosa a la sosa: 10,26 % de furfural . . 17,44 % pentosanas

valores que se dan respecto a celulosa desecada al aire, que contenía un 4 % de humedad, es decir, que equivalen, respectivamente, a 18,57 y 18,16 % si se refiere a celulosa anhidra.

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

*Determinación de cenizas en celulosa.*—Para la determinación de

cenizas se procedió a incinerar cada muestra en crisol de platino, previamente tarado, y se obtuvieron los siguientes resultados:

	Peso muestra	Peso cenizas	% cenizas
Cross I	0,3346	0,0007	0,21
Cross I	0,2754	0,0006	0,22
Cross II	3,4528	0,0066	0,19
Cross II	5,3648	0,0102	0,19
Cross II	4,2746	0,0081	0,19
Sosa	6,4238	0,0578	0,89

Las muestras utilizadas contenían un 4,2 % de humedad. Los valores se han referido a celulosa desecada al aire.

Como puede observarse el contenido en cenizas de la celulosa al cloro, por nosotros preparada, es inferior al mínimo de 0,3, que suele admitirse para celulosas de buena calidad. La celulosa, que hemos llamado a la sosa, y que procedía de una Papelera nacional, contenía mayor proporción de cenizas. No obstante, para una y otra celulosa, se obtuvieron valores inferiores que los obtenidos por LEVI.

*Determinación de viscosidades.*—Se hicieron, utilizando como disolvente el reactivo de SCHWEITZER, o líquido cupro-amoniaco para cuya preparación se han descrito numerosos métodos.

Procedimos a preparar el reactivo de SCHWEITZER, según la siguiente técnica: A una disolución de sulfato de cobre, se añade cloruro amónico y luego sosa en ligero exceso; el precipitado azul se lava fuertemente, sobre lana de vidrio, y cuando se necesita se redisuelve en amoníaco de densidad 0,920. El precipitado se conserva muy bien, sumergido en disolución de glicerina al 10 %.

Se prepararon disoluciones al 2 % de distintas celulosas. Se utilizaron: algodón bruto, algodón hidrófilo, celulosa de CROSS y BEVAN, obtenida de esparto, crudo, cocido y picado. Igualmente preparamos disoluciones con otra de procedencia industrial, obtenida por el método de la sosa. Se determinó en cada caso el tiempo que tarda una bolita de vidrio en recorrer el mismo camino a través, de cada medio viscoso:

R. Schw. seg.	Alg. bruto seg.	Alg. hidróf. seg.	Cross crudo seg.	Cross cocido seg.	Cross picado seg.	Sosa seg.
1,2	9,3	4,5	2,2	2,4	4,0	1,9
1,2	9,2	4,4	2,2	2,3	4,1	1,8
1,3	9,2	4,2	2,1	2,3	4,3	1,9
1,3	9,1	4,2	2,2	2,1	4,3	1,9
1,2	9,0	4,2	2,1	2,2	4,2	1,9
1,2	9,2	4,2	2,2	2,3	4,2	1,9
1,4	9,2	4,3	2,2	2,3	4,2	1,8
1,2	9,2	4,2	2,2	2,3	4,2	1,9

Los datos recogidos en la table representan tiempos de paso de una bolita de vidrio por dos divisiones de una bureta utilizada como viscosímetro. Como se observa, la celulosa procedente de esparto picado presentaba una mayor viscosidad, de acuerdo posiblemente con una inferior degradación, a causa de que el proceso de cloración fué extraordinariamente suave.

*Lignina.*—No se apreciaba cualitativamente. Igualmente, no quedó residuo, al aplicar el método de RITTER.

Respecto a las celulosas preparadas no es preciso insistir en la buena calidad que presentan, y en la posibilidad de sustituir con ellas incluso al algodón en multitud de empleos. La celulosa de esparto tiene sus características especiales, y así agregada a pastas de otra procedencia, les comunica elasticidad, suavidad, poder absorbente para las tintas, recibe muy bien la impresión, tanto tipográfica como heliograbado, y en general es muy parecida a la de algodón. Por el contrario, las celulosas obtenidas de la paja de cereales dan al papel blanco dureza, carteo, superficie uniforme y en sus restantes cualidades, se parece a la que se separa del lino. Con mezcla de estos dos tipos de celulosa y celulosa de madera, pueden obtenerse todas las calidades de papel imaginables.

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

Pero, para que una industria de pasta propiamente dicha sea realmente factible, ha de considerarse como verdadera industria química, en la que se aprovechen de manera integral todos los componentes, o productos posibles, de la materia prima empleada (cera, furfural, lignina, celulosa, etc.).

En resumen, la celulosa no sería el único producto, sino uno de los numerosos. La compensación económica de los productos anejos, permitiría el tratamiento adecuado de aquella, pudiendo obtenerse celulosa de distintos grados de pureza, hasta llegar a los más altos grados de ennoblecimiento, que proporcionarían celulosas capaces de ser nitradas (27), utilizadas para seda artificial, etc.

Un caso típico de aprovechamiento integral de la materia prima utilizada en estas fábricas, llevaría consigo la recuperación de las ceras, de la lignina, etc., salvando simultáneamente el grave inconveniente de las fábricas de celulosa, que tenían antes con la alta proporción de lejías sul-





fíticas producidas, y que no podían ser arrojadas a los cursos de agua normales. Desde la simple concentración de estas aguas, y briquetado de los residuos para combustible, hasta el aislamiento de los más variados materiales (curtientes, adhesivos, aglomerantes, detergentes, etc.), son posibles un sin fin de aplicaciones para estas lejías sulfíticas. Hemos recogido un trabajo de DUFRENOY y PRAT, en el que estudian el efecto de la adición de lejías sulfíticas, a los medios usados en la producción de penicilina, discutiéndose la posible relación con la penicilina X (4-hidroxibencil-penicilina), en cuanto a su génesis (28).

### CONCLUSIONES

1.º Se preparó celulosa por procesos de cloración basados en el original de CROSS y BEVAN, con variadas modificaciones, observándose el mejor resultado cuando la cloración se hace en seco.

2.º Se determinaron como características de las celulosas obtenidas el contenido en humedad, cenizas, pentosanas, lignina, y celulosa alfa. Igualmente se determinaron viscosidades relativas, comparando con celulosa obtenida según el procedimiento a la sosa, y con algodón crudo e hidrófilo.

3.º Se observa que la celulosa CROSS y BEVAN no conserva todas las pentosanas, como normalmente se opina. La riqueza en celulosa alfa (78,72 %), es superior que la que contiene la celulosa a la sosa. El contenido en lignina era nulo y la proporción de cenizas muy por debajo del límite mínimo admitido, e inferior al que presentaba las celulosas de LEVI.

4.º La viscosidad relativa de las celulosas, disminuía con el número de cloraciones utilizadas para la obtención. Presentaban viscosidad elevada, celulosas preparadas, de esparto picado, en una sola cloración. La viscosidad de estas últimas era análoga a la que presentaban disoluciones, a la misma concentración, de algodón hidrófilo.

## BIBLIOGRAFIA

- (1) CROSS y BEVAN, *Chem. Soc. Trans.* (1918), 113, 182.
- (2) IRVINE, HIRST y otros, *Chem. Soc. Trans.* (1924), 1739.
- (3) FREY-WYSLINN, *Koll. Z.* (1938), 85, 151.
- (4) MEYER y MARK, *Ber.* (1928), 61, 519.
- (5) ASSBURY, *Nature* (1944), 154, 84; REEVES, *J. Am. Chem. Soc.* (1940), 71, 609.
- (6) PACSU y colaboradores, *Advances in Enzymology*, vol. 8 (1948).
- (8) HERMAN, *J. Chim. Phys.* (1947), 44, 135.
- (9) HESS y TROGUS, *Z. phys. chem.* (1931), 11B, 381.
- (10) y (11) *Reaction topochimiques. Nitration de la cellulose. Gelatinization de la nitrocellulose.* Hermann et Cie., Paris, 1936.
- (12) A. SOLER, *Los vegetales fuente de materiales quimicos. Anales Univ. Murcia*, I trimestre 1951-1952.
- (13) R. MICHEL-JAFFARD, *Chimie & Industrie* (1936), 36 879.
- (14) SOLER y GUZMÁN, *Contribución al estudio del esparto español, Anales Univ., Murcia*, I trimestre 1950-51.
- (15) LEVI, *Chimie et Industrie* (1929), 18, 156.
- (16) POMILIO, *Ind. Eng. Chem.* (1939), 31, 657.
- (17) FOX, *37 Reunión de la Sección Técnica de la Asociación de Fabricantes de Papel. The World's Paper Trade Review* (1938).
- (18) CONSTANZI, *ION* (1945), V, 42.
- (19) CROSS y BEVAN, *J. Chem. Soc.* (1880), 38, 666.
- (20) STRONG, *J. Soc. Chem. Ind.* (1928), 47, 196.
- (21) HEUSER y SIEBERG, *Z. Angew. Chem.* (1913), 26, 801.
- (22) THRAYNARD y AYROND, *Bull. Soc. Chim.* (1952), 19, 1001.
- (23) DOERING, *Das Papier*, (1948), 2, 359.

## HEMICELULOSAS

Especial interés hemos puesto en el estudio de los hemicelulosas, por ser quizá uno de los conceptos más indefinidos dentro del conjunto de las constituyentes de un vegetal, y sobre todo porque si bien en el caso del esparto han sido éstas objeto de estudios parciales a lo largo del presente siglo, la evolución de los métodos de investigación ha permitido que pueda hacerse una revisión, con modificación del concepto que sobre aquellas se tenía. Si a esto unimos el que se nos permitió realizar parte de estos estudios, con el Dr. J. K. N. JONES, que ha sido coautor de varios de los trabajos anteriores sobre hemicelulosas de esparto, se comprende que nos ilusionara la realización del presente estudio.

Anteriormente a la iniciación de nuestros trabajos sobre la constitución de las hemicelulosas de esparto, ya habíamos observado el gran interés que este componente tenía desde el punto de vista práctico, y en su día realizamos una serie de determinaciones de éstas, que siguiendo la opinión general considerábamos como de estructura casi totalmente pentosánica, no acídica. En aquel entonces nuestro principal objeto era estudiar la proporción de aquellas con vistas a su utilización, por un lado en la producción de furfural y por otro estudiando nuevas posibilidades.

Las hemicelulosas han de jugar un importantísimo papel en la estructura vegetal, y junto a pectinas y celulosas, constituyen tres aspectos de los hidratos de carbono, fundamentales en los vegetales. Pero quizá la división de los hidratos de carbono en estos tres grupos resulte algo artificiosa, y así el estado de asociación de ellos, es aún bastante discutido, y resulta difícil de delimitar hasta donde debe considerarse cada componente como tal. Esta confusión se hace más manifiesta entre celulosa y hemicelulosas (1). Las pectinas, por su parte están íntimamente ligadas a las hemicelulosas, y con la lignina en los tejidos lignificados, existiendo, en definitiva, interdependencia en la génesis de los distintos constituyentes.

Para nuestro objeto tienen especial importancia las hemicelulosas, concepto que estableció SCHULTZE en 1891, abarcando a aquellos constituyentes celulares, solubles en álcali diluïdos a hidrolizables hasta pentosas y hexosas. NORMAN (2), establece un concepto más amplio, en principio, ya que establece que pueden ser solubles en álcalis diluïdos, en frío, o en caliente, y que además de resolverse en azúcares neutros, pueden hacerlo en azúcares ácidos, e igualmente tipo hexosa o pentosa, si bien para estas hemicelulosas de componentes ácidos se desea reservar el nombre de poliurónidos, concepto usado por primera vez por SMOLENSKI (3). Las hemicelulosas pueden tener como misión primordial, la de ser un material de reserva, como sucede a las que integran las semillas, y en ese caso están formadas principalmente por hexosas, otras son esencialmente materiales estructurales, como sucede a las que forman las paredes celulares de los tallos.

Aunque por diversos investigadores se han ido separando las hemicelulosas de una variedad de vegetales, no se han podido obtener conclusiones generales, ya que la heterogeneidad de éstas, no sólo es notable de unas a otras especies, sino que puede depender de la edad del vegetal, e incluso, para un mismo vegetal, pueden observarse claras diferencias según la localización de aquellas, como ha podido demostrar O'DWYER (4) al comparar hemicelulosas del duramen y albura del roble.

El objeto del presente trabajo, es hacer un estudio de los productos de hidrólisis directa de las hemicelulosas del esparto, es decir, sin aislamiento previo, ya que en aquellos procesos queda siempre la duda de que hayan tenido lugar modificaciones.

Las posibilidades de modificación, han sido confirmadas en el caso de las hemicelulosas de abeto, por WETHERN (5) y en el de las hemicelulosas de abedul, según trabajos de TIMELL y JAHN (6) al comparar los resultados, de la extracción tras previa deslignificación, con dióxido de cloro (7), con los conseguidos por extracción directa.

Las hemicelulosas de esparto siempre habían sido estudiadas, bien separándolas de las celulosas previamente aisladas por alguno de los procedimientos industriales, al cloro o a la sosa, o por alguno modificado como el de WISE, del dióxido de cloro. Esto ha hecho que durante muchos años se haya considerado a las hemicelulosas de esparto casi con estructura exclusivamente pentosánica, en la que además se despreciaba la intervención de azúcares ácidos.

Según CROSS y BEVAN (8), una celulosa, obtenida de esparto por la acción de sosa al 3 %, dió 12,5 de furfural, y su contenido en celulosa alfa fué de 84 %, pero esta última aun retenía hemicelulosa suficiente para producir un 4 % de furfural, lo cual hacía pensar en una cierta

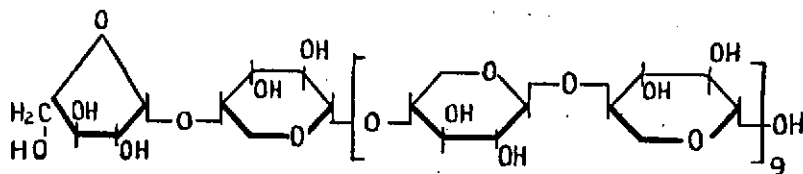
asociación entre celulosa y hemicelulosas. IRVINE y HIRST (9) defienden la idea de que la unión celulosa-xilana es a manera de una disolución sólida, desechando la opinión de un complejo celulosa-xilana, ya que nunca consiguieron por acetólisis de la celulosa, ningún desacárido que llevase un resto de xilosa. HAWORTH, HIRST y otros (10) utilizaron para el estudio, una celulosa que daba un 12 % de furfural, lo que corresponde a un 18 % de pentosanas, componentes que separaban por extracción con disolución hirviente de hidróxido sódico. Examinaron así tres productos distintos: a) Celulosa de esparto y purificada de lignina, b) pentosanas extraídas, y c) celulosa restante, libre de pentosanas.

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

La fracción a) fué acetilada y obtuvieron así, sin pérdida de pentosanas, un producto formado de triacetato de hexosa y diacetato de pentosa de manera cuantitativa. Con ácido clorhídrico en alcohol metílico, obtuvieron metil glucósido y metil xilósido, los que produjeron una mezcla de 84 % de glucosa y 10 % de xilosa.

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

También es conocido desde algún tiempo que la arabinosa, aparecía en una proporción del 64 % y los primeros experimentos parecían indicar que ésta se encontraría como eslabón final por cada cadena de 18-20 eslabones de xilopiranososa (11). La arabinosa, según aquello podría haber estado en la forma furanosa, y esto justificaba su labilidad ante la hidrólisis. Podía separarse por hidrólisis con ácido oxálico 0,005 N sin afectar la longitud de la cadena (12). El producto de hidrólisis de la xilana metilada constaba de 2-3-5-trimetil-arabinosa (cerca del 6 %), 2-3-dimetil-xilosa (cerca del 90 %) y apareciendo también en 5 % de 2-monometil-xilosa, de significado menos claro. La estructura más simple basado en aquellos resultados era la siguiente:



XILANA DE ESPARTO (*J. Chem. Soc.* (1934), 1917)

si bien también podría pensarse en una cadena principal de eslabones de xilopiranosos y que a intervalos de 18-20 de éstos, tuviera ligado lateralmente un eslabón de arabofuranoso. Otros trabajos posteriores (13) excluyeron esta hipótesis, para admitir que la xilana de esparto estaría integrada de cadenas primarias de arabofuranosa (xilosa), 16-17-xilosa, ligándose las cadenas entre sí por algún tipo de unión entre el grupo reductor de la xilosa libre y un grupo oxhidrilo de otra cadena, que pudiese estar en posición, 3, quedando explicada así la producción de pesos iguales de trimetil-arabinosa y monometil-xilosa.

CHANDRA, HIRST, JONES y PERCIVAL (14) decidieron estudiar la xilana de esparto para estudiar los productos de hidrólisis, con auxilio de las técnicas cromatográficas, y poder conocer de manera más exacta su constitución. Fue aislada la holocelulosa de esparto, según el proceso de desligificación de WISE (7), algo modificado. Por extracción de la holocelulosa con álcali diluido, a la temperatura ambiente, acidificación con acético y precipitación con acetona, y tras nueva reprecipitación obtuvieron una xilana blanca, que por cromatografía cuantitativa sobre papel (15), resultó estar compuesta de un 84 % de xilosa, un 7,5 % de arabinosa y un 5,7 % de glucosa, componente este último que antes no se tenía en cuenta. Pero después de varias precipitaciones, como complejo de cobre, obtenido, añadiendo Fehling recientemente preparado, sobre la disolución alcalina de la xilana y agregando acetona para favorecer la precipitación y por sucesivas separaciones del precipitado y descomposiciones de éste, se consiguió la obtención de una xilana purificada, totalmente exenta de arabinosa y de glucosa. Como es sabido la xilana y arabana en disolución alcalina son precipitadas por el Fehling, dando complejos, que según HEUSER, tiene la composición de  $2C_5H_8O_4 : Cu : 2Na$ . El número de purificaciones necesarias para obtener xilana pura era inferior tratando esparto viejo que si la extracción se hacía sobre esparto verde y relativamente fresco, e igualmente era distinta la proporción aislada, según se exigía mayor número de estas purificaciones. Se hizo todavía un intento de refraccionamiento de la xilana por precipitación con acético glacial, sin ser posible, pues se estaba en presencia de una especie bastante definida. Las porciones que precipitaban por sucesivas adiciones de acético seguían presentando el mismo grado de polimerización, obteniéndose al mismo valor para la viscosidad al determinar ésta en disolución en NaOH N/1. Por determinación cromatográfica en papel, de los productos de hidrólisis con sulfúrico 0,5 N, pudieron demostrar la ausencia de otros azúcares distintos de la xilosa. Con el reactivo de cobre de SOMOGYI (16) se obtuvo un 98 % de xilosa, lo que supone que todo era xilosa, ya que en ensayo de control se demostró una pérdida de un 2 % de xilosa en la hidrólisis.



2-metilxilosa, que separada e identificada muestra que la ramificación ocurre en la posición 3 de uno de los eslabones de xilosa de la cadena general ligados en 1-4. Igualmente esta estructura está de acuerdo con los resultados obtenidos, por determinación de grupos reductores. Si se tiene en cuenta que cada grupo no reductor da una mol de fórmico, y cada grupo reductor dos, y que en todas las determinaciones se producía una mol por cada 20-21 eslabón, había de admitirse una estructura rectilínea de 60 unidades o una ramificada como la propuesta, con unos 80 eslabones. Aparecía un pequeño residuo de xilosa sin oxidar, que correspondía al punto de ramificación. La determinación de grupos reductores por métodos colorimétricos (22), permite calcular un grupo reductor por cada 70-80 eslabones de xilosa. Aunque no era entonces conocido el disárido correspondiente a la xilosa, se hicieron supuestos sobre su comportamiento, a partir de lo que ocurre con la maltosa respecto a la glucosa. Ya hablaremos en el presente trabajo del aislamiento por nosotros realizado, de xilobiosa y xilotriosa. Después de una serie de consideraciones, asignaron a la xilana del esparto una estructura conteniendo alrededor de  $75 \pm 5$  unidades de d-xilopiranosas ligadas en 1-4, con un simple punto de ramificación, formado por una unión 1-3, si bien no ha sido determinada la longitud definitiva, pero es inaceptable la estructura rectilínea.

Aunque la xilana sea el principal componente de las hemicelulosas del esparto, después de los estudios anteriores, en los que quedó demostrado que la arabinosa no integraba aquella, y después de haber encontrado también una buena proporción de glucosa, en la xilana bruta separada de las holocelulosas, y ante la duda de que en los procesos de aislamiento hayan habido pérdidas de algunos de los constituyentes decidimos examinar los productos de hidrólisis parcial de la fibra en condiciones tales que sólo apareciesen los que integran las hemicelulosas. Un trabajo parecido se había realizado recientemente por JONES y otros, (23) sobre las hemicelulosas de álamo blanco, pudiendo así localizar varios constituyentes, especialmente ácidos urónicos.

Se realizaron los estudios sobre muestras de esparto español, procedentes de la región murciana, utilizándose muestras de esparto entero, crudo y enriado, y de esparto majado, igualmente crudo y enriado. Las muestras, de composición química determinada (24) capaces de producir un 12,5 % de furfural (25), se sometieron a extracción con mezcla alcohol-benceno, para dejarlas libres de grasas, ceras y resinas. Las muestras después de desecadas al aire, se someten a extracción acuosa, para librarlas de sustancias fácilmente arrastrables. El extracto acuoso, en parte mineral, y en parte orgánico, suponía un 5 %, y concentrado no daba reacción de azúcares neutros, ni antes ni después de hidrólisis; por cro-



matografía en papel, sólo se detectaban ácidos urónicos. El extracto contenía proteínas, taninos, y una buena porción de materias colorantes, etc. El material libre de extractos acuoso y alcohol-bencénico se somete a hidrólisis con sulfúrico diluido, en condiciones que sólo se afecta a las hemicelulosas e incluso a éstas incompletamente. Por adición de hidróxido bórico, se lleva la disolución hasta pH entre 3 y 4 comprobando que en el medio hay iones  $Ba^{++}$  en exceso, en cuyo caso sin duda la acidez se debe a los ácidos urónicos (P. HIRSCH, por ejemplo, en un trabajo sobre la fuerza de ácido glucurónico en comparación con la de las oxixelulosas (26), recoge datos de PAULI y otros, calculando la constante de disociación, de éste, en  $4,65 \cdot 10^{-4}$ , lo que corresponde a un pH. 3.33). El hidrolizado se pasa por Amberlita IR-120, con lo cual queda desprovisto de iones  $Ba^{++}$  y otros inorgánicos, que entorpecerían ulteriores operaciones, tal como la separación de ácidos urónicos, e incluso en cromatografía, son causantes de marchas anormales. El efluente de la IR-120. presenta acidez exclusivamente urónica, que a su vez ha de separarse por paso consecutivo a lo largo de una columna cargada con Amberlita IR-4B que retiene los urónicos, capaces de desplazarse posteriormente de esta columna por paso a través de ella de ácido sulfúrico 1N, con lo que ya tenemos un primer fraccionamiento del hidrolizado en azúcares ácidos y neutros. La fracción ácida se neutraliza, como el hidrolizado inicial y también se somete a desionización inorgánica con Amberlita IR-120. Se concentró siempre por debajo de  $40^{\circ}C$ , observándose un desprendimiento de ácido acético fácil de comprobar en el destilado. (En algunas maderas, la proporción de acetilos puede ser respetable, y por cierto que actúan bloqueando a muchos grupos OH por lo que entorpecen reacciones, por ejemplo, la acción directa del ácido per-yódico sobre las hemicelulosas «in situ» (28).

El examen cromatográfico en papel de hidrolizado inicial y tras el primer fraccionamiento denota la presencia de xilosa (componente más abundante (arabinosa, glucosa galactosa y varios oligosacáridos, así como otros componentes que permanecían en la línea de partida del cromatograma, cuando se utilizaba como disolvente de desarrollo alguno de tipo básico (de piridina en nuestro caso), y que sin duda eran ácidos urónicos, ya que podían desarrollarse posteriormente por cambio de disolvente. La observación detenida de cromatogramas con variados disolventes nos llevó a comprobar la presencia de l-ramnosa, aunque en proporción inferior a los restantes monosacáridos. Desde el principio entre los oligosacáridos se distinguieron bien xilobiosa y xilotriosa, que únicamente había sido separada hasta ahora en las hemicelulosas del álamo blanco. Se hizo un fraccionamiento de los azúcares neutros en monosacáridos y oligosacáridos, mediante una columna de carbón y

celita (ayuda-filtros), según el método de WHISTLER y DURSO (29), aunque la separación no es del todo efectiva; más práctica fué la separación en columnas de celulosa, según el método de HOUGH, JONES y WADMAN (30), utilizando como disolvente de desarrollo, butanol saturado y semisaturado de agua. El uso de la «tabla o mesa cromatográfica» o cambiador automático de receptor de efluente, de salto perfectamente regulable, por un reloj electrónico, y la posibilidad de poner en el tope de la columna todo el disolvente de desarrollo, en un matraz invertido regulador de nivel, hace que el procedimiento sea apreciado muchísimo por su comodidad y selectividad, ya que al final o sobre la marcha de la operación, por toma de una gota de cada diez tubos puede delimitarse entre qué tubos está contenido cada componente de la mezcla. De esta manera pudieron cristalizarse todos los azúcares indicados, preparándose varios derivados de cada uno y comprobando algunas características físicas. Los distintos azúcares separados, denotaban ser cromatográficamente indistinguibles de especies puras, en igualdad de condiciones. Los poderes rotatorios determinados hasta equilibrio y las constantes de algunos derivados de cada uno de los componentes no dejan lugar a duda sobre la pureza de las fracciones. Se prepararon algunos derivados sencillos. De los oligosacáridos, quedaron perfectamente identificados la xilobiosa y xilotriosa, que sólo habían sido obtenidos por primera vez recientemente por WHISTLER y DURSO (29) de la madera de álamo, y confirmada su obtención por el trabajo de JONES y WISE. Estos dos oligosacáridos, separados del esparto, son la confirmación más segura de cómo interviene la xilosa integrando la cadena de xilana, a base de eslabones de xilosa unidos en las posiciones 1-4. Las especies por nosotros separadas tanto en su aspecto cristalino, como por las restantes propiedades físicas y químicas, resultaron ser perfectamente idénticas con las cedidas amablemente por el profesor WHISTLER.

Mediante la representación en un sistema de ejes coordinados, del logaritmo de la distancia de cada «mancha» de azúcar, considerada desde la línea de partida, en ordenadas, y en abscisas el grado de polimerización, se observa, cómo los puntos quedan en una recta perfecta, habiéndolo podido comprobar para distintos disolventes, temperaturas y tiempos de desarrollo, de donde podría extrapolarse cuál sería el desplazamiento de un polímero de mayor grado, así como desestimar manchas dudosas. Para cada disolvente se obtienen rectas paralelas cuya ordenada en el origen se incrementa con los tiempos. Si consideramos los desplazamientos respecto al avance del monosacárido, tomado como unidad, se obtiene una representación única para cada disolvente, y en cierto modo la pendiente es una medida directa del poder separador de cada disolvente de desarrollo para el caso en estudio. Parecía lógico que en

un mismo disolvente una recta de la misma pendiente nos habría de representar los logaritmos de los desplazamientos para una serie homóloga parecida, como había de ser de la arabinosa y sus polímeros o la de galactosa los suyos. Una mancha que aparecía entre xilobiosa y xilotriosa, debía ser una galactobiosa o una arabobiosa. La discusión geométrica nos inclinó por la segunda, y la hidrólisis y otros nuevos cromatogramas demostraron lo opinado. Sin duda, junto a la xilana deben existir otros polímeros, galactanas y arabanas, que forman parte importante de las hemicelulosas. Mas tampoco debe desestimarse la presencia de una glucosa, que aunque de constitución análoga a la celulosa, se encuentra en forma más vulnerable, aun en condiciones suaves. Aunque la fracción ácida era la que más nos interesaba por su importante significado, en varios conceptos, debido a ser relativamente escasa, hemos de reunir material procedentes de varias operaciones. De momento pudimos caracterizar el ácido glucurónico, análogo en todo al que se formaba en la disolución tipo por hidrólisis de la glucurona.

Muy probable es la presencia de galacturónico y la de 4-metil-d-glucurónico, este último posiblemente integrando un ácido aldobiurónico, pues en la fracción de ácidos aparecía firmemente ligada la xilosa; componente de éste. Otros varios urónicos quedan pendientes de identificación, y esperamos disponer de suficiente muestra para lograrlo.

o

*Las hemicelulosas del albardín (Lygeum spartum)*

Sólo a título de orientación quisimos observar qué interés podría tener el estudio de las hemicelulosas del albardín, que, como es sabido, tiene usos parecidos al esparto y aspecto externo muy análogo al de aquel, de tal modo que LINNEO no distingue en su sistema el género *Lygeum*, sino que quedaba incluido como una especie más de la *Stipa*.

Realizamos una hidrólisis de albardín, después de retirar los extractos acuoso y alcohol-bencénico, siguiendo una marcha paralela a la que habíamos escogido para el esparto. Hicimos el fraccionamiento en azúcares ácidos, monosacáridos y oligosacáridos, que en principio daban a los cromatogramas el mismo aspecto cualitativo que los hidrolizados de esparto. En su día tendremos ocasión de estudiar comparativamente los componentes de unas y otras hemicelulosas, especialmente la porción ácida que es la que podría tener más interés en el estudio constitucional íntimo de los componentes de las plantas, con vistas a ayudar a la Botánica, en sus clasificaciones, especialmente, en estos casos de marcado parecido.

*Algunas consideraciones sobre poliurónidos.*—Según el concepto establecido por SMOLENSKI (3), las hemicelulosas de esparto después de nuestros estudios deben quedar clasificados en el grupo de los poliurónidos. Pero como quiera que las pectinas por su parte son poliurónidos en el sentido más estricto, preferimos seguir llamándoles hemicelulosas. Mas debemos reconocer, de acuerdo con HINTON (31), que los poliurónidos no son en sí sustancias existentes como componentes independientes, sino como fragmentos de los organismos vegetales o animales. El estudio de éstos debía plantearse en dos aspectos, uno el puramente estructural, una vez aislados, y otro en cuanto al modo de intervenir en la integración del organismo y en su actuación funcional. En las formaciones estructurales de los vegetales posiblemente intervienen los poliurónidos, formando puentes por intermedio de sus carboxilos. La estructura atribuida a los poliurónidos aislados, consta de eslabones de ácidos urónicos, y de monosacáridos simples con enlace glucosídico (32). Aunque es muy frecuente que los poliurónidos tengan estructura rectilínea, como sucede al

ácido péctico (33), (34) o al ácido algínico (35), no faltan los poliurónidos de estructura ramificada, en cuyo caso los urónicos suelen integrar las cadenas laterales, como en el caso del ácido arábico (36), o el de la goma de ciruelo (37). Los poliurónidos que se catalogan como hemicelulosas suelen participar de ambas estructuras. Especialmente en el caso de las pectinas (38), es posible que el calcio y magnesio intervengan estableciendo los puentes entre poliurónidos e igualmente parte del  $P_2O_5$ , que aparece en las cenizas, se encuentra estableciendo puentes entre cadenas, sin perjuicio de que otra parte se halle en forma inorgánica o integrando fosfátidos.

Aún para una estructura rectilínea y de constitución semejante pueden diferir los agregados en el tipo de enlace, como sucede entre fibras pectínicas y las del ácido algínico, en ligandos glucosídicos y, si bien difieren también en que están integradas respectivamente por los ácidos galacturónico y manurónico.

En general los polurónidos son compuestos bien organizados que desempeñan importantes funciones estructurales y dinámicas. En el organismo posiblemente se forman los poliurónidos, al igual que otros polisacáridos, por procesos de transglucosidación enzimática. Cada tipo de cadena será formado de su apropiado sistema enzimático, a partir de constituyentes de los que recibirá su forma característica.

Trabajos de HIRST y colaboradores (34), muestran las relaciones entre ácido péctico y galactanas, observando cómo el paso de galactanas a pécticos, no puede ser consecuencia de una simple oxidación (pues difieren en el tipo de enlace), sino que en caso de que aquéllas sean el origen de las pectinas el proceso ha de hacerse en varias etapas y es probable que el ácido fosfórico (38) intervenga en la interconversión.

La función de los poliurónidos en los vegetales, dependerá grandemente de las características químicas, físico-químicas y espaciales de las cadenas componentes. Así, en el caso de la celulosa, habrá tendencia a presentar una estructura densa y cristalina (39), como ha podido comprobar PRESTON y colegas (40), en fotografías obtenidas a través del microscopio electrónico. Debe suponerse que entre las cadenas existen fáciles puentes de hidrógeno, y que los escasos carboxilos sirvan como puntos de unión con otros constituyentes de las paredes celulares. En poliurónidos más carboxilados, puede depender la estructura en mayor grado de los puentes iónicos, y hacerse entonces más o menos vulnerables en relación con la proporción de éstos grupos.

Se ha estudiado por muchos investigadores la posible explicación de cómo sucede el metabolismo de poliurónidos, especialmente pectinas, habiéndose realizado investigaciones desde el punto de vista puramente

químico y desde un aspecto enzimático. Según CLAYSON (41), en la descomposición enzimática de protopoliurónidos intervienen, la pectasa (pectin-estearasa) y pectinasa (poligalacturonasa) y tal vez otras, que separen arabanos y galactanas.

Otra forma de ruptura posible de poliurónidos, que juega importante papel en la fisiología vegetal, es la causada o inducida por el agua oxigenada, o por el ácido ascórbico, y otros enodíoles, en presencia de oxígeno o un adecuado aceptor de hidrógeno, tal como el peróxido de hidrógeno.

El ácido ascórbico y el peróxido de hidrógeno, cuando se presentan juntos, se refuerzan recíprocamente en esta acción (42).

Algunos poliurónidos muy relacionados con las hemicelulosas, típicas de los vegetales, pueden jugar también un importante papel en el reino animal. La inmunidad presentada por los organismos puede estar basada, en su aptitud para precipitar selectivamente los polisacáridos o poliurónidos componentes de los microbios agresores. Igualmente la virulencia de algunos microorganismos se debe a la presencia de poliurónidos específicos (43) (44).

#### PARTE EXPERIMENTAL (HEMICELULOSAS)

*Preparación de muestras.*—Para nuestro estudio se eligió esparto selecto, de la región murciana, con un contenido medio de 21 % de pentosanas (45) y un 3 % de ácidos urónicos, en cuatro variedades comerciales: crudo y entero, enriado y entero, picado crudo y rastrillado crudo. Convenientemente desmenuzado, se sometió cada muestra, a extracción con mezcla etanol-benceno, 2:1 (v/v), en un aparato de Soxhlet modificado, determinándose el final porque una gotita de extracto de cartucho, ya no dejaba residuo. Se desengrasaron cuatro muestras, con los siguientes rendimientos en grasas, ceras y resinas:

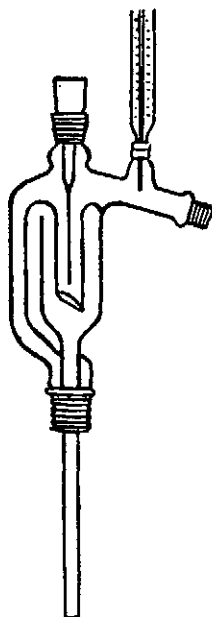
	<u>Peso muestra</u>	<u>Extracto</u>	<u>%</u>
M. n.º 1 (crudo y entero)	115,00 grs.	5,67	4,93
M. n.º 2 (enriado y entero)	110,00 »	4,90	4,45
M. n.º 3 (crudo y picado)	112,5 »	4,80	4,26
M. n.º 4 (crudo y rastrillado)	97,5 »	4,00	4,10

Las muestras desengrasadas se dejan secar al aire y a continuación se someten a extracción acuosa. Se tuvieron en maceración dos horas con agua a la temperatura ambiente, y después se lavan suficientemente hasta que los extractos salen incoloros y la prueba de Molisch era negativa. El extracto acuoso de las distintas muestras fué:

Muestra desecada aire	Muestra desengrasada	Peso extracto	% Extracto sobre fibra desengrada	% Extracto sobre fibra desengrasada
115,00	109,82	6,35	5,78	5,52
110,00	105,10	3,45	3,28	3,13
112,50	107,70	4,45	4,13	3,95
97,50	93,50	3,10	3,30	3,18

Las muestras se desecan por succión y guardan para las sucesivas operaciones.

*Hidrólisis muestra n.º 1.*—La muestra de esparto núm. 1 se dejó 60 horas a unos 15° C, con ácido sulfúrico 1N, y después se mantiene durante 8 horas a unos 90°, en baño de agua, y realizando la operación en matraz con refrigerante de reflujo para mantener así constante la concentración del ácido. Para 100 grs. de muestra se utilizaron 800 cc de diso-



lución sulfúrica. En un embudo de Buchner se separa el hidrolizado y lava repetidamente el residuo, hasta que las aguas de lavado no daban reacción de azúcares, por reacción de Molisch.

Los filtrados se llevan hasta  $\text{pH}=3-4$ , por adición de disolución concentrada de hidróxido de bario. Se deja reposar, y comprueba en el líquido claro la presencia de iones  $\text{Ba}^{++}$ , lo cual es una prueba clara de que la acidez es debida a los urónicos y no al sulfúrico, y que tal catión se haya integrando uronatos. Se filtra por papel de poro fino (Whatman núm. 1) lava repetidamente el precipitado. El filtrado y aguas de lavado, se concentró hasta unos 500 cc, por destilación a vacío, evitando no pasar de  $40^{\circ}\text{C}$ . En la destilación se producía una gran proporción de espuma, que entorpecía el proceso. Como antiespuma adicionamos alcohol octílico. El mejor resultado se obtenía instalando un tipo especial de deflegmador, en el que penetra el aire por el capilar para arrastrar la espuma al fondo, y permitir sólo la salida de la porción gaseosa. Se conseguía igualmente una gran disminución de espuma desplazando el  $\text{pH}$  hacia 3 aunque siempre manteniendo la presencia de iones  $\text{Ba}^{++}$  en exceso.

*Primer fraccionamiento.*—El hidrolizado total, después de esta parcial concentración se pasó a través de una columna rellena de Amberlita IR-120, que es capaz de retener todos los cationes, especialmente en nuestro caso los iones  $\text{Ba}^{++}$  y los procedentes de la sustancia mineral del vegetal. El efluente contiene, los azúcares neutros y ácidos. Una pequeña porción la concentramos y llevamos a cromatograma, y ante la presencia de azúcares ácidos realizamos una primera separación de los azúcares totales en dos fracciones, una neutra y otra ácida. Para ello el efluente de la primera columna de Amberlita IR-120 se hace pasar a continuación por una columna rellena con Amberlita IR-4B que retiene el material de carácter ácido, en este caso los ácidos urónicos, saliendo un efluente neutro, de azúcares. El efluente neutro se concentró a vacío hasta tener consistencia siruposa y pesó 13,10 gramos. La llamamos fracción A.

Posteriormente se realizó la elución de los urónicos retenidos por IR-4B, mediante ácido sulfúrico 1N, de nuevo se agrega hidróxido bórico hasta  $\text{pH}=3$ , y desmineraliza con Amberlita IR-120. Se concentra esta disolución hasta siruposo, (0,5 grs.) teniendo muy en cuenta no sobrepasar los  $40^{\circ}\text{C}$  en la destilación a vacío. Durante la concentración se percibe olor a ácido acético, y el condensado tiene marcada reacción ácida. A la fracción urónica siruposa le llamamos fracción B.

Como para el control de éstas y sucesivas fracciones se hizo uso de la cromatografía de partición, sobre papel, resumimos brevemente las técnicas utilizadas.

*Técnicas utilizadas: disolventes y cámaras.*—En todos los casos se hicieron cromatogramas unidimensionales, de ascenso-descenso. Se utili-



zó papel de filtro, Whatman n.º 1, cortando las hojas siempre en la misma dirección.

Como disolventes de desarrollo se utilizaron:

- a) butanol: piridina: agua (10:3:3).
- b) acetato de etilo: ácido acético: agua (9:2:2).
- c) butanol: etanol: agua (40:11:19).
- d) butanol: ácido fórmico: agua (50:1:5).
- e) butanol: acético: agua (2:1:1).

Como cámaras cromatográficas se utilizaron unos tanques paralelepípedicos, de vidrio, con tapa de vidrio esmerilado, que ajustaba bien. Otra de las cámaras era una vitrina con el armazón y tapa de madera, cerrando bien mediante una junta de fieltro; por sus dimensiones era muy apta para cuantitativo, así como una cámara de grandes dimensiones, cilíndrica, construída de gres, con cubierta de plástico, ajuste de fieltro y pinzas tensoras. En unas, las cubetas para disolvente eran de acero inoxidable, y en otras de vidrio neutro, construídos por dos cortes longitudinales, sobre un tubo de 3,5 a 4 cm de diámetro y cierre de los extremos. En el fondo siempre se mantenía disolvente derramado con lo que la atmósfera de la cámara estaba siempre saturada.

*Preparación de reactivos y revelado de cromatogramas.*—El número de reactivos utilizables es grande, y casi siempre son a base de aminas y fenoles, que reacciona con el furfural o análogos formados de los azúcares. Otros, están basados simplemente en cualquiera otra de las reacciones clásicas de grupos carbonilo. Este es el caso por ejemplo del nitrato de plata, en disolución amoniacal, propuesto por PARTRIDGE (46), si bien como es conocido, este reactivo no es específico de azúcares sino de reductores en general. El mismo PARTRIDGE (47) propuso otro reactivo más específico, el ftalato ácido de anilina. HOUGH, JONES y WADMAN (48) hicieron un estudio comparativo de los diferentes reactivos utilizables, y pudieron proponer un reactivo a base de p-anisidina, que dió un resultado espléndido, como también hemos tenido nosotros ocasión de confirmar.

El rociado lo hacíamos a la manera usual, mediante un tubo pulverizador de vidrio, fácil de confeccionar, y en el que se insufla aire comprimido de la red. Con un ligero lavado, el tubo pulverizador puede utilizarse para unos y otros reactivos, contenidos en simples matracitos. Realmente poseíamos un juego de éstos.

Puede improvisarse un pulverizador, con la pistola de pintar al duco, o cualquier tipo de perfumador o inhalador.

Antes de rociar cada cromatograma, se deseca éste aproximándolo a un radiador eléctrico. Después de rociar del modo más uniforme posi-

ble se vuelve a desecar, prolongando la operación hasta la aparición de las manchas esperadas, lo cual supone de tres a 10 minutos.

Se prepararon los siguientes reactivos:

a) Nitrato de plata amoniacal.—Se preparó una disolución de nitrato de plata 0,1N, y otra 5N de  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Para preparar el reactivo basta mezclar volúmenes iguales.

Hicimos varios ensayos con objeto de acostumbrarnos a la distinción entre manchas reales y parásitas. Las primeras, marrón, eran bien distinguibles, pero el cromatograma quedaba algo sucio por otra serie de manchas anormales de plata. Tuvimos ocasión de comprobar un método recomendado para evitar estas manchas parásitas, que consiste en agregar un 10 % de ácido malónico al disolvente de desarrollo, si bien este ácido es preciso separarlo antes del rocío, lavándolo con éter (49) (50). Las manchas de los azúcares quedaban así perfectamente delimitadas.

b) Ftalato ácido de anilina.—El reactivo se prepara añadiendo 930 mgs. de anilina y 1,6 gr de anhídrido ftálico a 100 cc de butanol, que saturamos previamente con agua. Este reactivo es específico de azúcares reductores. Aparecen manchas rojas características. La fructosa y ácidos urónicos producían fluorescencia. El color surge más rápidamente que con el reactivo nitrato de plata, y es muchísimo más curioso.

c) Reactivo p-anisidina.—Se prepara una disolución de clorhidrato de p-anisidina en n-butanol al 3 %. La efectividad del reactivo se favorece por la adición de cloruro estannoso, durante la preparación, y que se encuentra en depósito permante en el reactivo. En el momento de utilizarlo se diluye aun algo más con butanol, dando perfecto resultado utilizándolo al 1 %. Las ventajas de este reactivo son innegables. En primer lugar, la aparición de color es relativamente rápida y luego que los colores son característicos. Las pentosas y polímeros daban color rojo, las hexosas, un color pardo, los ácidos urónicos, colores rojo carmín o en general, colores vivos. La sencillez de preparación, y la claridad de las manchas, hicieron que fuese éste el reactivo que elegimos para todos nuestros experimentos.

d) Reactivo de resorcina, para cetosas (51).—Este fué preparado exclusivamente por curiosidad, ya que desde un principio no nos era útil por la carencia de cetosas en nuestros hidrolizados. Se preparó mezclando partes iguales, en volumen, de una disolución de naftoresorcina en etanol al 0,2 % (en volumen), y de otra de tricloroacético en agua (al 2 %).

e) Reactivo 3-5 dinitrosalicilato sódico.—Se disuelven 0,5 gramos de 3,5-dinitrosalicílico y 4 gramos de hidróxido sódico en 100 ml de agua. Los azúcares producían manchas pardas (52).

Y con la preparación de estos reactivos y comprobación de ellos pudimos ya iniciar nuestro trabajo.

*Ensayo con mezcla tipo.*—Aunque realmente cada azúcar queda caracterizado por un  $R_f$  en cada disolvente, como quiera que éste podría inclusive venir alterado por una variación de temperatura, por una falta de saturación de las cubas, y desigual acondicionamiento, por distinta calidad del papel, y otra serie de múltiples factores, resultó muchísimo más práctico poner en todos los casos, en la línea de partida (trazada a lápiz a unos 10 cms, del extremo que se introduce en la cubeta que contiene el disolvente), a la vez que las gotitas de problema una de mezcla tipo. El desplazamiento paralelo de los azúcares comunes saca de duda, en primera aproximación, y por el desplazamiento relativo de cualquiera de los desconocidos es posible calcular el  $R_f$  e iniciar su identificación. Las muestras se toman muy bien por uso de un capilar.

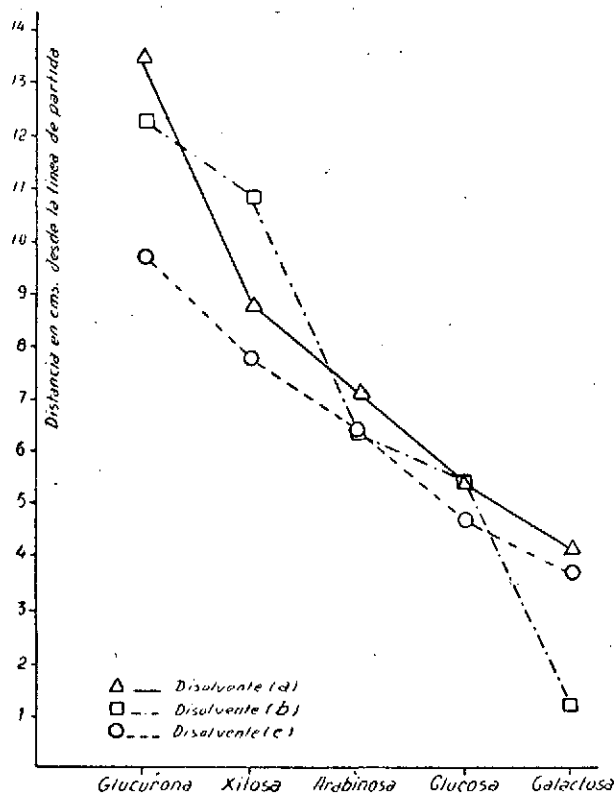
Se preparó en primer lugar una mezcla tipo que contenía l-arabinosa (l. Light & Co), D-glucosa (B. D. H.), D-galactosa (Kalbaum), D-xilosa (BDH), lactona del ácido glucurónico, a razón de 0,1 gr. de cada y se agregó cantidad suficiente de agua para una disolución de consistencia siruposa. A efectos de comprobar la distinta velocidad con que se mueven los componentes en dependencia con cada disolvente, se pusieron a desarrollo al mismo tiempo, tres cromatogramas, utilizando tres disolventes, uno ácido (b), otro básico (a) y uno neutro (c). A igualdad de condiciones, revelados al cabo de 19 horas dieron los siguientes desplazamientos:

Azúcar	Disolvente de desarrollo		
	(b)	(c)	(a)
D-Glucuronolactona	12,3 cm.	9,7 cm.	13,5 cm.
D-Xilosa	10,8	7,8	8,8
L-Arabinosa	6,4	6,5	7,1
D-Glucosa	5,5	4,7	5,4
D-Galactosa	1,2	3,7	4,2

Representando en un sistema de ejes coordenados los desplazamientos de cada uno de los azúcares y uniendo los puntos por trazos correspondientes se obtiene una visión clarísima de cuál ha de ser el disolvente más adecuado para una determinada separación.

*Examen cromatográfico de hidrolizados.*—En primer lugar se concentró el extracto acuoso y llevó a cromatograma. En el disolvente butanol-piridina-agua (10:3:3), quedaba la mancha estabilizada sobre la línea de partida, por lo que podían ser urónicos o polisacáridos; en los

demás disolventes apenas si se notaba una mancha débil, posiblemente debida al ácido galacturónico. El mismo efecto se observaba desecando el cromatograma al sacarlo de piridina, y desarrollando en otros disolventes. Realizamos la hidrólisis, por si se trataba de polisacáridos, y no



se pudo observar la presencia de azúcares. Aunque el estudio del extracto acuoso no tenía objeto en nuestro caso, sí que sería interesante poder ir siguiendo la marcha del enriado, por control de las aguas. Según SOTNIKOV y TEUMIN, las hemicelulosas no participan en el proceso de enriado, para el caso del lino, y en cambio, sí intervienen los ácidos urónicos, y algo así podría ocurrir en el enriado del esparto.

En el mismo cromatograma se ensayó la disolución resultante del tratamiento con sulfúrico 1N, durante 60 horas en frío, especialmente fué apropiado como disolvente de desarrollo, el que contenía piridina, ya que casi era innecesaria la neutralización previa. Surge una mancha en la línea de partida, que indica la presencia de ácidos urónicos y otra mancha a la altura de la arabinosa, respecto a la mezcla tipo.

A continuación se llevaron a cromatogramas unas gotas de los sirupo-

sos A (azúcares neutros) y B (azúcares ácidos). El A en todos los disolventes mostró estar compuesto de los monosacáridos xilosa, arabinosa, glucosa, galactosa y otra mancha que se movía a velocidad intermedia entre xilosa y la galacturona, y que por medida de su desplazamiento respecto al sufrido por otros de los presentes en la mezcla, y cálculo de su  $R_f$ , resultó ser ramnosa que nunca había sido detectada en el esparto. A menor velocidad que la galactosa por lo menos cuatro componentes, oligosacáridos. Dos de ellos que con la p-anisidina daban manchas rojas y por medida de su  $R_f$ , debían ser xilobiosa y xilotriosa. Se preparó una mezcla tipo a base de dichos dos azúcares y se repitieron cromatogramas, moviéndose en todos los disolventes paralelamente a las dos incógnitas. No obstante convenía hacer una primera separación de monosacáridos y oligosacáridos, que se realizó en una columna de carbón.

El siruposo B (azúcares ácidos), en el disolvente a base de piridina daba una mancha que quedaba sobre la línea de partida, y que era clarísima de ácidos urónicos. Pero junto a éstos seguían apareciendo azúcares aunque en pequeña proporción, especialmente quedaban xilosa y arabinosa. Posiblemente esta xilosa procedía del ácido aldobiurónico, muy probable componente de la fracción urónica del esparto. Para dejar algo purificada esta fracción ácida se volvió a pasar por una pequeña columna de Amberlita IR-4B, quedando así retenido los ácidos y posteriormente, se desplazan con sulfúrico, con hidróxido bórico hasta  $\text{pH}=3$ , y se vuelven a repasar por Amberlita IR-120 y se concentra. Quedaron así bastante purificados los urónicos, y quedaban fijados en la línea de partida, en disolvente con piridina. Se repitió cromatograma en este disolvente, dejando desarrollarse durante cuatro días, con lo cual los azúcares neutros que aun quedaban, como impurezas, salían por el extremo libre del papel. Se pone de nuevo mezcla tipo, y coloca en disolvente butanol : fórmico : agua (50:1:5), con lo que se detectan por lo menos cuatro componentes, uno de ellos debía ser el glucurónico, y se movía a la misma velocidad que el que figuraba procedente de la hidrólisis de la lactona, y otro tenía el mismo desplazamiento que el calculado para el galacturónico, a partir de su  $R_f$ .

*Fraccionamiento de azúcares neutros en columna de carbón.*—Una muestra de azúcares neutros (A) de 6 grs se pasó por una columna que preparamos con partes iguales de carbón activo (Darcó G. 6 de Darcó Corp. New York, N. Y.) y celita (Celita 535, de Johns Manville, Co, New York, N. Y.). Para ello se disolvieron en una pequeña cantidad de agua, 15 cc, y se pusieron en la parte superior de la columna. Una vez que la banda penetró pasamos agua para eluir los monosacáridos (hasta reacción negativa de Molisch). Para facilitar la adición del eluyente y

manteniendo a la vez un nivel constante, se utilizó un sencillo artificio, consistente en un matraz invertido de cuello largo, al que se le practica un orificio a unos 4 ó 5 cms de la boca, y que sólo dejará entrar en la columna eluyente cada vez que queda el orificio libre, lo cual va perfectamente acompasado con la velocidad de flujo que así quedará regularizada para un nivel constante. Se concentró el efluente y dió un siruposo prácticamente incoloro, que se dejó cristalizar, en el desecador de vacío. Se llamó a esta fracción A I.

A continuación se empezó la elución pasando una disolución al 5 % del alcohol y sucesivamente fué incrementándose la concentración alcohólica, no obstante se reunieron todos los efluentes y concentraron a vacío. Fracción A II.

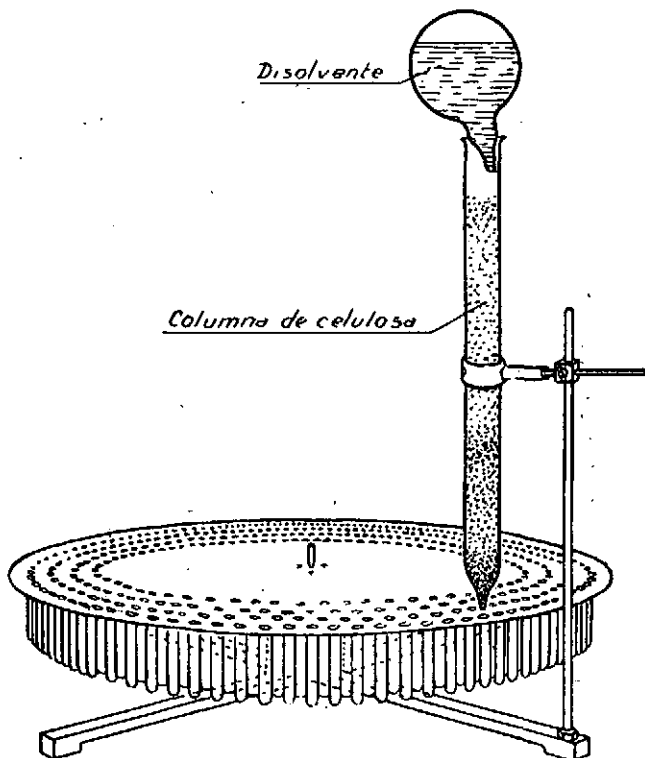
El siruposo AI empezó a dar cristales muy bien formados al cabo de tres días de reposo, los que resultaron ser de xilosa, la cual se recrystalizó de metanol y dió un punto de fusión mixto de 144° C; se calculó su poder rotatorio específico, que resultó ser de 19° a 20° C; una osazona que descomponía a 163°. Cromatográficamente pudimos observar, que se trataba de la especie pura. La porción no cristalizable con facilidad, se fraccionó posteriormente en columna de celulosa.

*Fraccionamiento en columna de celulosa.*—Se preparó una columna de 60 cms de larga por 4 cms de diámetro interior, con una placa de vidrio fritado de poro grueso, que actuaba de sostén a la celulosa. Se utilizó una variedad de celulosa bastante pura, la misma con que se fabrica el papel Whatmán, lavada por tanto a los ácidos y libre de extractos (preparada por W. Y. R. Balston, Ltd.).

Antes de iniciar el fraccionamiento acondicionamos convenientemente la columna por paso de agua, etanol y butanol saturado y semi-saturado de agua. Se puso a fraccionar el siruposo residual de la cristalización de xilosa. La elución se realizó con butanol normal semisaturado de agua. El flujo se mantuvo uniforme logrando nivel constante por el artificio antes descrito.

Para recoger el efluente fraccionadamente, se utilizó un artificio descrito por J. K. N. JONES (53), consistente en una lámina circular de aluminio, con cuatro guarniciones concéntricas de 105 agujeros (ver figura), para otros tantos tubos de ensayo, seleccionados, de 10 cc, y que permite hasta el funcionamiento de 4 columnas simultáneamente, una para cada serie. El regulador automático es en definitiva un reloj electrónico, que intermitentemente deja libre un paso de áncora. El tiempo de cada salto es regulado de antemano comprobando el tiempo que se necesita para recoger una cantidad conveniente en cada tubo. La velocidad de salto debe estar de acuerdo con la complejidad de la mezcla. Los tubos iban distribuyéndose en gradillas de acero inoxidable, de 10 x 10 orificios, y

de 10 en 10 se hacía un ensayo de control, tomando una pequeñísima porción de efluente y concentrando, hasta perder el alcohol, en vidrios de reloj, y agregando entonces una gotita de agua. Así pudieron separarse



en estado de pureza, además de más xilosa, un poco antes ramnosa, y después, arabinosa, glucosa y galactosa. El fraccionamiento de los oligosacáridos fué más difícil, pues en algunos intervalos se encontraban mezclas. Se obtuvo no obstante en estado puro xilobiosa y xilotriosa, semejantes en todo a las especies tipo, con mayor eficiencia que la columna de carbón-celita.

El revelado del residuo que quedó al evaporar el contenido de los tubos (1521-1610), que suponía 0,100 grs era una mezcla de 4 ó 5 componentes muy próximos en su velocidad de desplazamiento. Para su separación hicimos uso del método de FLOOD, HIRST y JONES (48), para lo cual pusimos en una hoja de papel de filtro Whatman núm. 1, a lo largo de la línea señalada como línea de partida, todo el siruposo mediante un capilar. De la delicadeza para extender el siruposo dependí en buena parte la efectividad de la separación. Se dispuso la hoja de papel en una gran cuba cilíndrica, utilizando la mezcla disolvente butanol : etanol :

agua (40:11:19). Se mantuvo tres días y entonces se revelaron tres tiras de papel cortadas de los extremos y centro. Se localizaron así las bandas correspondientes, que se cortaron y extrajeron, con agua, en micro-Soxhlet. Se separaron xilobiosa, xilotriosa y un disacárido, posiblemente de la arabinosa. Otras dos manchas carmín debidas a ácidos urónicos surgieron y merece la pena que se haga un estudio detenido de ellas.

De los distintos azúcares aislados se han determinado como constantes sus puntos de fusión y variación del poder rotatorio hasta estabilización y calculado el correspondiente poder rotatorio específico. Se prepararon derivados de algunos de los azúcares aislados concordando en todo con especies puras. Resumimos características de los productos preparados:

D-xilosa, p. f. 144°;  $[\alpha]^{15} = 19^\circ$  (en agua,  $c=3,2$ ).

xilosa-osazona, p. f. 164.

xilosa-semicarbazona, p. f. 203°.

L-arabinosa, p. f. 160°;  $[\alpha]^{15} = 105^\circ$  (en agua,  $c=0,5$ ).

difenil-hidrazona, p. f. 205°.

oxazona, p. f. 163°.

D-galactosa, p. f. 158°;  $[\alpha]^{15} = 80^\circ$  (en agua,  $c=0,15$ ).

osazona, p. f. 201°.

Xilobiosa, p. f. 189° (descompone).  $[\alpha]^{15} = 26^\circ$  ( $c=1,1$ , en agua).

$R_t = 0,098$ . En butanol : piridina : agua (9:2:2).

$R_t = 0,109$ . En acetato de etilo : acético : agua (10:3:3).

$R_t = 0,111$ . En butanol : etanol : agua (40:11:19).

Xilotriosa, p. f. 214° (descompone).  $[\alpha]^{15} = 48^\circ$  ( $c=1$ , en agua).

$R_t = 0,036$ . En butanol : piridina : agua (9:2:2).

$R_t = 0,034$ . En acetato de etilo : acético : agua (10:3:3).

$R_t = 0,039$ . En butanol : etanol : agua (40:11:19).

Los cálculos de  $R_t$  se han hecho comparando los desplazamientos con los de xilosa y ramnosa, a 15°.

La xilobiosa por hidrólisis daba sólo xilosa, y la xilotriosa producía xilobiosa y xilosa, detectables por cromatografía.

Quedan por caracterizar otros dos oligosacáridos (seguramente arabobiosa y galactobiosa) y algunos de los urónicos, que serán objeto de un posterior estudio.

El residuo de esparto que quedó después de retirar una buena parte de hemicelulosas (adrede no se llega a la extracción total por evitar condiciones enérgicas), aparecía pulverulento, demostrando cómo las hemicelulosas actúan de trabazón en la estructura de la fibra. Se tomó una muestra de 5 grs y se tuvo con sulfúrico del 72 % durante dos horas, sometiéndolo después a reflujó a fuego directo, durante 4 horas. Se



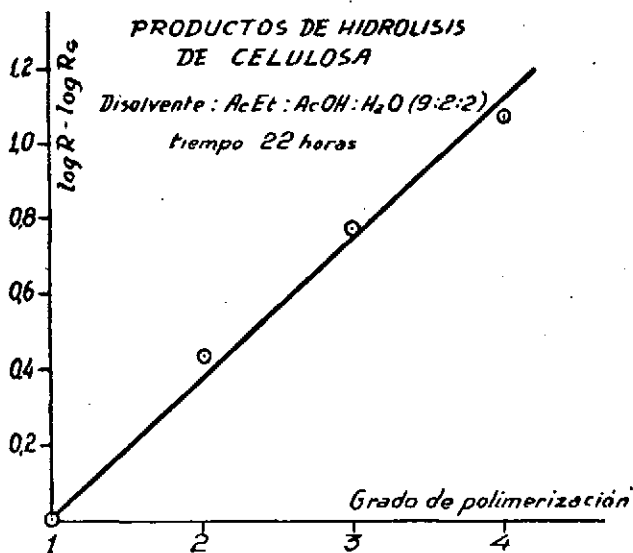
neutralizó, con barita, a la manera usual y llevó a cromatograma. Aparecían clarísimamente 5 manchas. Una a la altura de la xilosa, y otra muy ligera a la altura de la arabinosa, que denotaban cómo la separación de hemicelulosas no fué absoluta, como nos habíamos propuesto. En cambio era abundante una mancha a la altura de la glucosa, como era de esperar, y otras tres que debían corresponder a celobiosa, celotriosa y celotetrosa. Los desplazamientos experimentados por estos homólogos, en la mezcla acetato de etilo : acético : agua, en 22 horas fueron:

Glucosa, 9,5.

Celobiosa, 3,6.

Celotriosa, 1,6.

Celotetrosa, 0,8.



Representando en ordenadas el logaritmo del desplazamiento respecto a glucosa, en vez de respecto al frente del disolvente, se obtiene la representación que se adjunta. Esto mismo se hizo para la serie xilosa-xilobiosa-xilotriosa. Para cada disolvente se obtenía la misma representación, variando la pendiente de la recta al cambiar aquél.

Todo lo descrito, se ha referido a la muestra núm. I, ya que en las demás muestras no se observó ninguna diferencia notable. Posiblemente la diferencia única está en la composición urónica, que es el estudio pendiente de terminar. En la naturaleza del extracto acuoso sí hay realmente más diferencias. Esto está de acuerdo con la opinión de que las hemicelulosas no toman parte activa en el enriado.

## CONCLUSIONES

1.º Se estudiaron las hemicelulosas de esparto sin aislamiento previo, para evitar las alteraciones que siempre tienen lugar al preparar previamente holocelulosa. El estudio de los hidrolizados siempre se hizo por cromatografía sobre papel.

2.º La separación de los distintos componentes se realizó por uso combinado de resinas cambiadoras de iones, columnas de carbón, columnas de polvo de celulosa y en papel Whatman núm. 1.

3.º En los hidrolizados se caracterizaron: 1-ramnosa (que nunca había sido tenida en cuenta), d-xilosa, 1-arabinosa, d-glucosa, d-galactosa, xilobiosa, xilotriosa, arabobiosa, galactobiosa, ácido glucurónico, y posiblemente aldobiurónico, y otra fracción ácida pendiente de fraccionar. La xilobiosa y xilotriosa, se aislan por primera vez del esparto y confirman la existencia de uniones 1-4. La presencia de oligosacáridos de arabinosa y galactosa confirman la participación de éstas en forma de arabanos y galactanas.

4.º En el hidrolizado del residuo que queda después de retirar las hemicelulosas, se caracterizaron los tres primeros homólogos de la serie de polímeros en enlace  $\beta$ -glucosídico.

## BIBLIOGRAFIA

- (1) WISE y RATCLIFF, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* (1947), 19, 459.
- (2) *The Biochemistry of Cellulose, Hemicelluloses, Polyuronides and Lignins.* Oxford. Univ. Press, 1937, pág. 37.
- (3) E. I. KERTESZ, *The Pectic Substances.* Interscience Publisher, New York, London, 1951.
- (4) O'DWYER, *Biochem. J.*, (1940), 34, 149.
- (5) Tesis, *The Institute of Paper Chemistry*, Appleton, Wisconsin, U. S. A.
- (6) TIMELL y JAHN, *Svensk Papperstidning* (1951), 54, 831.
- (7) WISE, MURPHY, y D'ABBIECO, *Paper Trade J.*, 125, n.º 11, 57. (septiembre 1947); *Wiser, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* (1945), 17, 63.
- (8) C. F. CROSS y E. J. BEVAN, *Chem. Soc. Trans.* (1918), 113, 182.
- (9) J. C. IRVINE y E. L. HIRST, *Chem. Soc. Trans.* (1924), 125, 17.
- (10) HAWORTH, HIRST y otros, *J. Chem. Soc.* (1929), 1739; (1931), 2850.
- (11) HAWORTH, HIRST y OLIVER, *J. Chem. Soc.* (1934), 1917.
- (12) BYWATER, HAWORTH y PEAT, *J. Chem. Soc.* (1937), 1983.
- (13) HAWORTH, HIRST y otros, *J. Chem. Soc.* (1940), 1933.
- (14) S. K. CHANDA, E. L. HIRST, J. K. N. JONES y E. G. V. PERCIVAL, *J. Chem. Soc.* (1950), 1289.
- (15) FLOOD, A. E., HIRST, E. I. y JONES, J. K. N., *J. Chem. Soc.* (1948), 1679.
- (16) M. SOMOGYI, *J. Biol. Chem.* (1945), 160, 61.
- (17) HIRST, HOUGH y JONES, *J. Chem. Soc.* (1949), 928.
- (18) INCLÉS E ISRAEL, *J. Chem. Soc.* (1948), 810.
- (19) HOUGH, JONES y WADMAN, *J. Chem. Soc.* (1949), 2511.
- (20) Medidas del Profesor H. N. MELVILLE, F. R. S. Univ. de Birmingham.
- (21) HAWORTH y PERCIVAL, *J. Chem. Soc.* (1931), 2850.
- (22) MAYER y otros, *Helv. Chim. Acta* (1948), 31, 103.
- (23) J. K. N. JONES y E. L. WISE, *J. Chem. Soc.* (1952), 2750; (1952), 338.
- (24) A. SOLER y G. GUZMÁN, *Contribución al estudio del esparto español, Anales de la Universidad de Murcia*, I trim. 1950-51.
- (25) A. SOLER y G. GUZMÁN, *Anales de la Real Soc. Española de Fis. y Quím.* (1951), XLVII (b), 373.
- (26) *Recueil des Travaux Chimiques des Pays Bas* (1952), 71, 965.
- (27) MITCHEL y RITTER, *J. Amer., Chem. Soc.* (1940), 62, 1958.
- (28) BERTRAND y BROCHS, *Compt. rend.* (1941), 212, 739.
- (29) WHISTLER y DURSO, *J. Amer. Chem. Soc.* (1950), 72, 667.
- (30) HOUGH, JONES y WADMAN, *Nature* (1948), 162, 448.
- (31) C. L. HINTON, *Annual Review of Biochemistry* (1951), 20, 67.
- (32) HIRST, E. L. y JONES, J. K. N., *J. Soc. Dyers Colourist* (1947), 63, 249.
- (33) BEAVEN, G. H. y JONES, J. K. N., *Chemistry & Industry* (1939), 58, 363.
- (34) HIRST, E. L., *J. Chem. Soc.* (1942), 70.
- (35) HIRST, E. L., JONES, J. K. N. y JONES, W. O., *J. Chem. Soc.* (1939), 1880.
- (36) JACKSON, J. y SMITH, F., *J. Chem. Soc.* (1940), 74; (1940), 79.
- (37) HIRST, E. L. y JONES, J. K. N., *J. Chem. Soc.* (1946), 506.
- (38) HENGLERIN, F. A., KRASSIG, H., y STEIMMING, A., *Makromol. Chem.* (1949), 4, 78.
- (39) HERMANS, P. H., HERMANS, J. J., VERMANS, D. y WEHINGERS, A. *Rec. trav. chim.* (1944), 63, 44.
- (40) PRESTON, R. D., NICOLAI, E., REGD, R. y MILLARD, A., *Nature* (1948), 162, 665.
- (41) CLAYSON, D. H. F., *Chemistry & Industry* (1942), 61, 516.
- (42) ROBERTSON, W. V. B., ROPES, M. W., y BAUER, W., *Biochem. J.* (1941), 35, 903.
- (43) HOTCHKISS, R. D. y GOCBEL, W. F., *J. Biol. Chem.* (1937), 121, 195.
- (44) HEIDELBERGER, M. y HODDY, G. L., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S.* (1942), 28, 516.



## GRASAS, RESINAS Y CERAS

En general la celulosa que forma las paredes celulares de los vegetales superiores está unida químicamente a otras sustancias o impregnada por ellas, aparte de los silicatos, proteínas, poliurónidos, etc., pueden ser grasas, resinas y ceras que se encuentran en un estado más o menos coloidal y en cantidad variable, según la especie vegetal, la naturaleza del terreno, etc. Se encuentran unas veces en las capas externas de las hojas, tallos, flores, etc., aunque también pueden aparecer en el interior de los tejidos (1).

En unas plantas predominan las resinas y grasas, como sucede en las coníferas, que contienen poca cera; en cambio, en ciertas gramíneas tropicales, la cera aparece en cantidad notable, pudiendo impregnar algunos órganos, formando sobre la superficie una capa protectora contra la desecación, que pudiera sobrevenirle por la aridez del clima. De lleno entra el esparto en este grupo de gramíneas, así como también su frecuente acompañante el albardín. La proporción de resinas y ceras en estos vegetales, es equiparable a la cantidad encontrada en otros típicamente utilizados para extracción de ceras, como son el *Pedilanthus pavonis* (productor de la cera de candelilla), o la *Coripha cerifera* (cera de carnauba).

LUDECKE (2) realizó investigaciones sobre métodos de extracción de ceras de esparto italiano y estableció entre qué límites varían las constantes físicas, atendiendo al proceso seguido para extraerla. Por uso de variados disolventes observó que los rendimientos no eran muy distintos entre sí, y que los datos físicos y químicos, tampoco diferían mucho, aunque se apreciaban diferencias en el color. Por sus características físicas y químicas resultaba ser una cera de excelentes condiciones y perfectamente comparable con la de candelilla.

Respecto a la composición, COLLINS (3), quiso compararla a la cera de China. Por separación de los ácidos alifáticos de esta última, formación de sus ésteres etílicos y por destilación fraccionada de ellos (a 0,5 mm de mercurio), obtuvo mezclas de  $C_{24}H_{48}O_2$ ,  $C_{26}H_{52}O_2$ ,  $C_{28}H_{56}O_2$  y  $C_{30}H_{60}O_2$ .

Hizo entonces lo mismo con la cera de esparto y comparando los rendimientos y temperatura de fusión de los ésteres de ambas ceras, encontró que mientras en la primera el 22 % de la fracción superior funde entre 62,5° C y 70° C, en la de esparto el 92 % quedaba entre 63 y 72° C, y aproximadamente la mitad entre 67 y 72° C. La fracción de la cera de esparto contenía en conjunto más carbono que la correspondiente fracción de cera de China. Según COLLINS la cera de esparto contiene un 65-70 % de un hidrocarburo similar al encontrado en la cera de candelilla.

Como quiera que los datos que hemos encontrado parecen referirse a ceras de procedencia no española, en el presente capítulo damos cuenta de los trabajos realizados sobre muestras preparadas por nosotros, con vistas a una utilización de este componente en España, ya que podremos hacer hincapié de sus excelentes cualidades, no sólo como sustitutivo de ceras de importación, sino como verdadero desplazante de aquellas al menos en muchos usos, en que las supera.

Quizá haya merecido la cera de esparto más atención en su aspecto técnico que en su aspecto puramente químico.

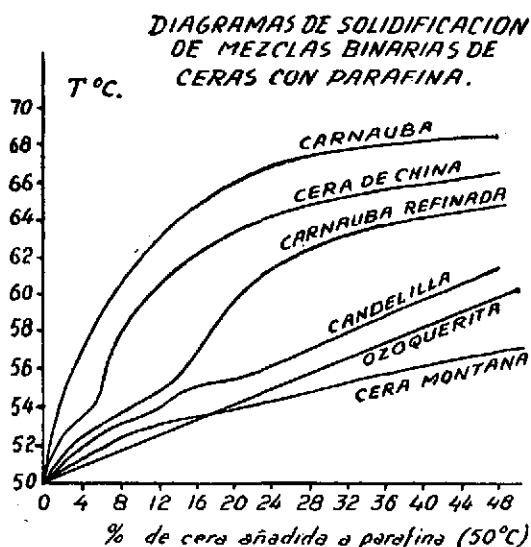
Así por ejemplo BENNET (4) recoge estudios de la variación de viscosidad de varias ceras (parafina, cera de abejas, cera de esparto, candelilla y carnauba), respecto a la temperatura y observa que en viscosidad absoluta queda la cera de esparto entre la de candelilla y la de abejas, aunque más próxima a la primera, si bien el gradiente de viscosidad con la temperatura se comporta muy parecida a la de carnauba. Estudiaron el comportamiento de la cera de esparto entre 72 y 100 grados centígrados, en el viscosímetro de Stormer.

El mismo autor recoge en su libro las ceras en orden decreciente de sus temperaturas de fusión y fija para la cera de esparto y para la de caña de azúcar el mismo punto de fusión (70° C) y el mismo peso específico (0,993). Para el reblandecimiento de la cera se han hecho ensayos de adición de aceites minerales, consiguiendo así rebajarla de 70 a unos 52° C, cuando la disolución sólo contienen un 30 % de la cera de esparto. De interés es el estudio de la consistencia de las composiciones que se preparan a base de ceras, para diferentes usos técnicos, como podría ser el caso de su utilización para tintas. La cera de esparto en sí es sólo ligeramente más blanda que la de carnauba (p. f. 83-91°) y más dura que la de candelilla (68°). Igualmente en mezclas 1:1 con aceites minerales es

sólo ligeramente más blanda que la de carnauba, y se le considera francamente buena por su capacidad para la retención de pigmentos y por la fluidez que dá a la tinta.

PICKETT (5) hizo estudios sobre la solubilidad de varias ceras (de abejas, candelilla, carnauba y montana) en unos cuantos disolventes industriales, llegando a la conclusión de que a bajas temperaturas son muy buenos disolventes el solvenol (disolvente industrial que lleva un 97 % de hidrocarburos terpénicos y un 3 % de hidrocarburos saturados) y una mezcla de 55 % de hidrocarburos terpénicos y un 45 % de gasolina, mientras a altas temperaturas son preferibles algunas fracciones de petróleo. Muy buen resultado dan mezclas a partes iguales (en peso) de aceite de pino y un aceite de castor sulfonado y cremos que estos datos son de interés para el esparto.

Mason (6) observó el comportamiento de mezclas de candelilla, ozoquerita y cera montana bruta con parafina, y sugiere que al contener aquella una buena proporción de hidrocarburo de cadena larga, ambos se disolverían mutuamente, de modo que tendrían el comportamiento de disoluciones ideales. Esto explica el porqué resultan inútiles los intentos para conseguir mezclas eutécticas por disolución en disolventes volátiles. Resulta siempre una masa amorfa sin brillo al no ser por frotamiento.



Mas las distintas ceras se comportan de manera diferente al mezclarlas con parafina (p. f. 50°). La cera montana provoca una variación casi lineal en la temperatura de aquella, en tanto que la de carnauba provoca

rápidos ascensos en la temperatura de fusión. La de candelilla en cierto modo también produce un crecimiento lineal. Recogemos el gráfico correspondiente puesto que nosotros hemos tenido ocasión de realizar el mismo estudio entre la cera de esparto y parafina (p. F. 49,5° C) ya que esta mezcla en proporciones variables puede necesitarse para muchos usos, y también por la frecuencia de las adulteraciones de ceras vegetales con parafinas.

Para lograr una buena disolución de las ceras parafínicas en ceras vegetales (ceras grasas), debe pasarse bastante por encima de la temperatura de fusión de la más dura. Si lograda la mezcla se mantuviese ésta a una temperatura intermedia entre las de fusión de ambas ceras, cristalizaría la de mayor temperatura de fusión, lo cual es una prueba de que en estado sólido, existe un sistema en equilibrio de dos fases, en el que los cristales de la cera de mayor temperatura de fusión están como interpuestos en la masa de la cera de petróleo. Quizás sea ésta la razón del extraordinario endurecimiento de la cera de carnauba sobre la de parafina.

Algunos autores estudiaron la compatibilidad de la cera de esparto con la de carnauba, montana, ouricuri, parafina... e incluso ha sido estudiada la compatibilidad con etil-celulosa, con resultado positivo en proporciones 1:99 y 1:9.

En general, mezclas de varias ceras y otras adiciones se emplean para obtener efectos especiales. Este es el caso, por ejemplo, de una mezcla de parafina, carnauba y resina, que da lugar a una masa de endurecimiento rápido y bastante adhesiva, en tanto que individualmente la parafina es de endurecimiento lento, la de carnauba no adhesiva y la resina adhesiva y de endurecimiento sólo relativamente rápido. En este sentido la cera de esparto, por ejemplo, es sólo ligeramente más blanda que la de carnauba, pero en cambio más adhesiva, y se contrae menos que la de carnauba. La escasa contracción al enfriamiento es otra propiedad que hace muy aceptable la cera de esparto y a título comparativo, recogemos esta contracción para las ceras de ouricuri, carnauba y esparto:

Cera de	Volumen fundido	Volumen frío a 22.°	% de expansión
Carnauba	26	20,2	29,9
Ouricuri	26	20	30
Esparto	24	20	20

La expansión de las ceras puede venir modificada por influencias de otras. KOCK y CONCETTE (7) recientemente han estudiado la influencia de la composición sobre el peso específico y encontraron que la carnauba es la que ejerce un efecto más marcado de expansión, sobre la cera de parafina (que en sí sólo sufría variaciones del 5.9 %). Cuando se mezclan ceras duras entre sí o con ceras cristalinas de elevado punto de fusión, las curvas muestran marcadas anomalías, carnauba-montana, carnauba-cera de insectos... y en este tipo de comportamiento, debe quedar enmarcada la cera de esparto. No obstante, hemos preparado mezclas con las de caña, ouricuri, candelilla y carnauba, para realizar un estudio posterior sobre este aspecto. Estas mezclas nos han servido para determinar la curva de enfriamiento de cada una de ellas y de esta manera poder hacer deducciones sobre comportamiento de mezclas ternarias. El comportamiento de la composición cualitativa de una mezcla ternaria nos podrá permitir el cálculo de la composición aproximada que sería necesaria para preparar una masa de temperatura de fusión determinada. Las mezclas de ceras son realmente tales y nunca ha sido posible obtener cualquier nuevo compuesto químico por combinación de ellas. Se puede decir que cada mezcla binaria tiene unas características determinadas y de aquí la necesidad de confeccionar los diagramas correspondientes de manera experimental. Ello es lo que nos movió a realizar estos ensayos con mezclas binarias en las que uno de los componentes era cera de esparto.

Esquematisadas algunas de las propiedades físicas que han sido estudiadas por otros o por nosotros sobre la cera de esparto y afines con fin esencialmente técnico, hablaremos brevemente de los ensayos que en otros sentidos se hicieron.

En primer lugar se realizaron estudios sobre los procesos de extracción para elegir el disolvente más adecuado. En cuanto a propiedades no se encuentran diferencias notables, como ya había hecho notar LUDECKE (loc. cit.). La cera extraída con alcohol solo, es muy clara, porque es pobre o está exenta de materias bituminosas. La extraída con alcohol-benceno es pardo verdosa, pero más bien oscurecida. Cuando las extracciones se realizaban con esparto bruto eran éstas más oscuras que si la extracción se hacía sobre polvo de esparto (residuos desprendidos en el majado). Igualmente es más oscura la cera de esparto crudo que de esparto enriado, y el rendimiento superior en el primero. Un procedimiento para desposeer en cierto modo el extracto total en tricloro-etileno de la parte no cérea es someterlo a nueva extracción con alcohol de 70 %. Por los rendimientos obtenidos en las extracciones se comprende que el esparto no es una fuente natural remuneradora para dedicarlo a este fin solamente, pero si se tiene en cuenta que los tratamientos se harían sobre



los residuos de majado o desperdicios de fábricas de picado o de hilado, sería el procedimiento de revalorización de aquellos más interesantes, y todavía más si la extracción de ceras forma parte de un ciclo total de recuperación de los materiales químicos, de estos residuos vegetales (8).

Aún con un rendimiento de sólo el 4 % las posibilidades de obtención de ceras en España supondría un valor de más de seis millones y medio de pesetas, según datos publicados por el Servicio Nacional del Esparto.

Teniendo en cuenta que en la bibliografía no figuran las características concretamente referidas a la cera española, ya que al parecer los trabajos de LUDECKE y COLLINS se hicieron con ceras de otras procedencias, quisimos probar estas características para la cera española, obtenida por nosotros en escala de Laboratorio, y otra industrial, de procedencia inglesa, pero preparada de esparto español.

Determinamos el punto de reblandecimiento, de solidificación, el índice de acidez, índice de saponificación, proporción de insaponificables y solubilidad en éter. Los estudios se hicieron comparativamente entre cera de esparto verde, otra refinada por nosotros y otra de origen industrial, indicándose en todos los casos los datos de LUDECKE y BENNET para comparar (Ludecke estudió la cera de origen italiano).

Por otra parte, se llegó al desglosamiento de sus constituyentes para determinar la proporción de ellos, y caracterizarlos, observándose claras diferencias con los datos de COLLINS.

Para la separación de ácidos se siguió el método de TWITCHELL, tras haber separado los ácidos brutos, por acidificación de la disolución jabonosa que queda después de separar los insaponificables. Los ácidos «sólidos» que presentaban un índice de neutralización medio bastante superior al que era de prever según los datos de COLLINS, se fraccionaron por formación de ésteres metílicos y destilación a vacío.

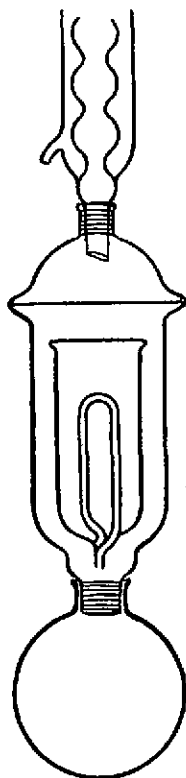
De la fracción de insaponificables pudo lograrse el aislamiento de un hidrocarburo que por su temperatura de fusión debía ser  $C_{31}H_{64}$  ó  $C_{32}H_{66}$ . El resto de insaponificables se desglosó al estado de acetatos. Separamos una fracción alcohol con un peso molecular medio de 438,6 ( $C_{30}H_{61}OH$ ), que posiblemente será una mezcla, al igual que el carnau-bílico y cerótico de otros manantiales. (9). Se separó un estero, o mezcla, de p. f.  $98^{\circ}C$ , que queda pendiente de estudio.

## PARTE EXPERIMENTAL

Como se describió anteriormente se realizaron extracciones de muestra de esparto con variadas condiciones, utilizándose para muestras pe-

queñas un aparato de Soxhlet, primero, y otros ensayos se hicieron en Kumagawa. Debido a las pequeñas dimensiones de éstos, hubo que improvisar un extractor, primero construido a base de material de laboratorio (10) y después de construcción metálica, el cual permitía el aislamiento continuo y en caliente.

Excelente resultado dió un aparato de Soxhlet, algo modificado, de grandes dimensiones y construido con esmerilado universal y que permitía que el cartucho (en esto semejante al Kumagawa) estuviese continuamente calentado por el vapor-ascendente.



En una tabla hemos recogido los rendimientos obtenidos en unas cuantas de las determinaciones que se hicieron, con objeto de a la vez que se determinaban rendimientos, reunir cantidad suficiente para el trabajo.

En estos datos se refleja que la proporción de extracto en general, está comprendida entre el 4 y el 5 %, si bien desmenuzando el material muchísimo, se consiguen rendimientos que sobrepasan el 5 % (según observaciones de A. SOLER y A. CARRASCO, al estudiar métodos comparativos de dosificación de lignina en el esparto). Los rendimientos cuan-

do se utilizaba polvo de esparto eran algo superiores si bien ni muchísimo menos podía alcanzarse los rendimientos del 30 % que figuran en la Bibliografía. En la tabla adjunta al indicar polvo de esparto no nos referimos al que realmente podíamos considerar como tal y que se desprendiese mecánicamente de la superficie de las fibras, sino que a efectos de la utilidad práctica de estos datos se ha utilizado la masa de polvo y fibras cortas y enmarañadas de una fábrica de hilados. Parte del polvo era material térreo, y por ello podía enriquecerse el material en ceras por simple maceración y desecado posterior.

DISOLVENTE	CLASE	P. MUESTRA	P. EXTRACTO	%	OBSERVACIONES
(a)	Polvo	77,5669	3,8811	4,90	Pardo verdosa
(a)	»	73,4328	3,6235	4,90	»
(a)	Fibra	39,7946	1,6792	4,0	»
(a)	»	37,2201	1,5462	4,1	»
(b)	Polvo	19,9268	0,5246	4,0	Amarillo verdosa
(b)	»	12,5820	0,5122	4,0	Estructura externa arborescente
(b)	Fibra	38,3250	1,2328	3,3	»
(b)	»	39,1020	1,3418	3,4	»
(c)	Polvo	40,0720	2,0254	4,7	Pardo verdosa
(c)	»	39,3266	1,9022	4,8	Bastante oscura
(c)	Fibra	36,4542	1,4724	4,2	»
(c)	»	38,1642	1,6236	4,2	»
(d)	Polvo	75,8524	3,2458	2,2	Polvo verdoso
(d)	»	70,2362	3,2122	4,3	Matiz rojizo
(d)	Fibra	39,5624	1,6024	4,0	»
(d)	»	38,4236	1,5006	4,1	»
(e)	Polvo	36,2472	1,5844	4,2	Polvo verdosa
(e)	»	37,4624	1,6835	4,3	»
(e)	Fibra	35,4628	1,4210	4,0	»
(e)	»	34,2112	1,4132	4,1	»
(f)	Crudo entero	115,0000	5,67	4,93	Verde oscuro
(f)	Enriado y entero	110,0000	4,90	4,45	»
(f)	Crudo picado	112,5000	4,00	4,26	»
(f)	Crudo rastrillado	97,5000	4,000	4,10	»

Disolventes: (a) Etanol.-Benceno 1:1.—(b) Eter.—(c) Triclorotileno.—(d) Etanol 96 %.—(e) Benceno.—(f) Etanol-benceno 2:1.

Quisimos comprobar qué número mínimo de extracciones sería necesario para lograr un agotamiento completo en el caso del esparto. Hicimos con este fin una extracción meticulosa con separación de extracto de tres en tres sifonaciones, recogiendo y evaporando el disolvente en sucesivos pesasustancias tarados. Los resultados fueron los recogidos en la tabla, los que demuestran como la extracción decrece según una logarítmica y que al cabo de 17 ó 20 extracciones puede darse como terminada la operación. (No obstante al dejar en reposo la muestra bañada con disol-

vente se realiza una extracción más profunda; 4 ó 5 extracciones más fueron suficientes para dejar la muestra prácticamente agotada):

Muestra = 10,2530 grs.		Extracto total=0,5044 grs.		Rendimiento = 4,92%	
1. <sup>a</sup>	Extracción (3 sifonaciones)	Extracto =	0,2974	—	58 % del total
2. <sup>a</sup>	»	»	0,1353	—	26 »
3. <sup>a</sup>	»	»	0,0473	—	9 »
4. <sup>a</sup>	»	»	0,0150	—	3 »
5. <sup>a</sup>	»	»	0,0082	—	1,5 »
6. <sup>a</sup>	»	»	0,0010	—	0,22 »
7. <sup>a</sup>	»	»	0,0002	—	0,02 »

Reunida la cantidad suficiente de cera para iniciar los trabajos, especialmente sobre constitución, se procedió a quitar las resinas acompañantes a una parte de ellas.

Se han ensayado varios procedimientos para retirar esas resinas, entre ellos la extracción con éter a la manera que se hace con la cera montana. Tiene este procedimiento la ventaja de la rapidez, ya que se realiza la extracción en frío y con sólo un tiempo pequeño de contacto con el éter. Se comprobó en cada caso el peso de extracto y la pérdida experimentada por la cera. La extracción en frío se repite en cada caso un par de veces, quedando la cera, además de blanqueada, con sus características mejoradas. Se observó que los extractos conseguidos con alcohol-benceno, son los que daban mayor proporción de resinas, llegando a alcanzar un valor del 35 %.

Se inició la determinación de las distintas características:

*Determinación de la temperatura de reblandecimiento.*—Esta se realizó en tubos capilares y en el aparato de Thiele. Como el nombre indica, no es una constante prácticamente dicha, y por ello lo que se mide es el intervalo en el que se observa el reblandecimiento. Se observó que mientras en la cera verde era de 63,5 a 64°, en cambio se elevaba esta temperatura hasta unos 68° cuando desposeíamos de resina esta cera, por el procedimiento del éter. Una cera preparada de esparto español por una firma inglesa, fundía de 69-79,5°, y otra refinada por nosotros llegaba a fundir de 75,5 a 76°, por lo que podía merecer la pena éste método de refino para lograr ceras de mayor dureza, más semejante a la de carnauba en este aspecto.

Posteriormente se estudió la temperatura que podríamos llamar de solidificación construyendo la curva de enfriamiento correspondiente, tomando temperaturas de medio en medio minuto, realizando la operación en las mejores condiciones de aislamiento. Ya más adelante se representa la curva correspondiente, observándose una clarísima disminu-

ción del gradiente de enfriamiento, a los 70,5°, que podríamos considerar como temperatura de solidificación que coincide bastante con el valor más probable de las determinaciones realizadas y del punto de reblandecimiento.

LUDECKE da para la cera italiana un intervalo de 59-67° para el reblandecimiento.

*Peso específico.*—No varía de unas a otras ceras para hacerlo característica esencial, pero es interesante en algunas ocasiones. Se determinó por el método del frasco, utilizando un picnómetro de 10 cc e hicieron ensayos en agua, benceno y alcohol a 20° C. En agua, existen dificultades por ser en general aquellas más ligeras que éstas; en benceno se obtuvieron resultados algo excesivos, y su gran volatilidad entorpecía la constancia de enrase. Más práctico resultó el alcohol, y se obtuvieron los siguientes datos medios:

Cera verde	1,1051 - 1,125
Cera sin resinas	1,005 - 0,998
Cera industrial refinada	0,951 - 0,962
Cera según Ludécke	0,965 - 0,989
Cera según Bennet	0,978 - 0,999

*Índice de acidez.*—También conocido como índice de neutralización, indica el número de miligramos de KOH necesarios para neutralizar los ácidos libres contenidos en 1 gramo de la cera.

Muestras de las diversas ceras se disuelven en cloroformo calentando ligeramente al baño maría y valora el extracto con disolución de NaOH n/2, factor = 0,979, utilizando como indicador fenoltaleína. Los ensayos realizados sobre cera verde se resumen así:

Muestras de 0,7466, 0,6992 y 0,6970 se disolvieron en 40 cc de cloroformo, cada una de ellas y consumieron respectivamente 1,15; 1,05 y 1,05 cc de NaOH n/2, factor = 0,979. Posteriormente y en las mismas condiciones se hizo un ensayo en blanco con 40 cc de cloroformo que consumieron 0,35 cc de NaOH de la misma normalidad y factor. De estos valores se deducen para las tres muestras un índice de acidez de 29,3; 27,4 y 27,5 respectivamente.

Sobre muestras de cera de esparto español preparadas por una industria inglesa se determinó esta constante según los siguientes datos:

Muestras de 0,7504; 0,720 y 0,8020, consumieron 1,00; 0,95 y 1,05 respectivamente, valores para los que salieron índices de acidez muy concordantes: 23,7; 23,4 y 23,8.

Se realizaron en las mismas condiciones que las anteriores determinaciones.

El índice de acidez es conocido también como índice de Köttstosfer y fué descrito por el autor a finales del siglo (11).

*Índice de saponificación.*—Se inicia esta determinación por el uso de potasa alcohólica a la manera ordinaria para grasas en general, si bien se observó una gran diferencia en estos índices a medida que se variaba el índice de saponificación. Sólo una saponificación muy prolongada, dió resultados algo parecidos entre sí. Mejor resultado se obtuvo utilizando disoluciones de potasa en alcohol amílico, pero lo más sencillo fué después volver al primitivo método con potasa en etanol, pero agregando una cierta porción de xilol, que en cierto modo va sustrayendo al insaponificable de la acción de la potasa y facilitando la saponificación de la cera a temperatura superior a la ordinaria. La operación se realizaba a fuego directo.

A cada muestra de unos 2 gramos se agregan 25 cc de potasa alcohólica y el doble de xilol. BERL-LUNGE en su *Análisis Químico Industrial* recomienda el mismo volumen de xilol que de potasa alcohólica, pero en nuestro caso obtuvimos mejores resultados con la presencia de más xilol, ya que de esta manera la masa tras la saponificación, quedaba más suelta (12).

La cera verde dió índice de saponificación que variaba de 73 a 77, en tanto que la cera fundida de esparto español y de elaboración inglesa variaba de 69 a 70,8. En este índice la cera española queda dentro del margen amplísimo que señala LUDECKE.

*Índice de iodo.*—El índice de iodo indica la cantidad de halógeno calculada en tanto por ciento de iodo que puede fijar una sustancia. Los ácidos alifáticos no saturados, presentan gran afinidad a los halógenos, fijándose una mol por cada doble enlace. El cloro es el más activo, pero puede llegar a dar reacciones de sustitución. El bromo, se fija con facilidad pero puede también dar reacciones de sustitución, y el iodo en cambio reacciona lentamente. Para evitar sustituciones, haciendo a la vez que la fijación sea lo más cuantitativa posible, se utilizan combinaciones de los halógenos entre sí, tales como el cloruro de iodo y el bromuro de iodo.

Nosotros, utilizamos el método de HANUS y disolvemos la cera en 50 cc de cloroformo. Preparamos el reactivo Hanus a partir de bromo y iodo en medio acético (13).

Se utilizaron en todos los casos 25 cc de reactivo, se realizó un ensayo en blanco y tres determinaciones de cera verde y otras tres de cera refinada, obteniéndose los resultados que se expresan:

Muestras verdes de 0,7364; 0,9244 y 0,7067 con 25 cc de Hanus. (que en el ensayo en blanco consumían 56,6 de tiosulfato) dieron unos índi-

ces de iodo de 27,8; 27,7 y 26,2 respectivamente, ya que consumía el reactivo en exceso en cada caso 41,0; 43,1 y 42,5 cc de tiosulfato.

Muestras refinadas de 1,0894; 1,2347 y 1,2060 daban unos índices de 11,5; 9,0 y 10,01 en las mismas condiciones de experimentación.

Ensayos sobre una cera blanqueada por procedimientos un poco enérgicos, y sobre todo después de aislamiento de clorofilas y carotinoides, dieron un índice de iodo muy pequeño, en tanto que los productos aislados lo daban elevadísimo.

A una muestra verde de índice de iodo 27,2 se le retiraron las resinas y determinó por separado el índice de iodo en extracto y residuo, resultando ser de 43,66 y 9,24 respectivamente. Esto prueba en parte el origen del elevado índice de iodo que suelen presentar las ceras en contra de lo que podía esperarse de su constitución química propiamente dicha.

Se han propuesto muchos métodos para separar clorofila y carotinoides, quizá poco prácticos para la industria, e incluso en el laboratorio los hemos probado sin éxito marcado. Uno de ellos es a base de defecación con acetato de plomo y separación del plomo con corriente de sulfhídrico. STRAIN (14) ha hecho un estudio sobre la separación cromatográfica de carotinoides y clorofilas en columnas de azúcar y otros absorbentes, utilizando varios disolventes. Nosotros también hemos tenido ocasión de utilizar muy variados métodos de refinado que actualmente seguimos en estudio. Podemos indicar que no se obtuvo resultado práctico cuando se usaba el dicromato en medio ácido, a pesar de ser muy usual para el blanqueo de sebos, aceite de palma, etc. Métodos a base de agua oxigenada, figuran varios en la Bibliografía algunos protegidos por patentes, y de ellos algunos nos han sido de utilidad, si bien después de algunas modificaciones que creemos de interés.

En el aspecto constitucional de la cera de esparto se hizo un desglosamiento en los distintos componentes. Es conocido que una cera en el sentido comercial o técnico es diferente del concepto químico de cera o cérico. Los céricos son ésteres de ácidos grasos superiores, con un alcohol monovalente también de gran número de carbonos. Es frecuente que ambos, ácido y alcohol sean del mismo número de carbonos, lo que ayuda a la interpretación de su formación biológica, en efecto, podrían explicarse estos casos como una esterificación entre los productos de la dismutación de CANNIZARO sobre aldehidos de cadena larga, originados a su vez a partir de otros más pequeños, según proceso de aldolización. La existencia de más de un aldehido, dará lugar a distintas posibilidades de combinación y ésta podría ser la causa de la composición heterogénea de las ceras del mismo organismo. Pero en la Naturaleza, junto a los ésteres o ceras propiamente tales se encuentran algunos hidrocar-

buros, alcoholes cetónicos, carotinoides, clorofila, etc., sustancias que aparecen muy asociadas con los céridos segregados por animales y vegetales.

Supuesta esta heterogeneidad para la cera de esparto, decidimos estudiar los constituyentes de las de origen español, para comparar resultados con los obtenidos por COLLINS y LUDECKE, sobre ceras de otra procedencia.

*Desdoblamiento inicial de las ceras.*—Se realiza una saponificación con potasa alcohólica  $n/2$  durante media hora en presencia de benceno (dió tan buenos resultados casi como el xilol). Se partió de 11,625 grs de cera refinada, se hirvió a reflujo con 150 cc de KOH alcohólica, aproximadamente  $n/2$  y con 150 cc de benceno. Transcurrido este tiempo se agregan 150 cc de agua y se calienta a reflujo durante otros 10 minutos. En un embudo de separaciones se decanta la capa bencénica que había de arrastrar la porción insaponificable, quedando por el contrario los ácidos en forma de sales potásicas (son lo suficientemente solubles en caliente). La capa bencénica se volvió a hervir a reflujo 6 veces seguidas con sucesivas porciones de 150 cc de agua alternando las separaciones hasta que ambas capas quedaban perfectamente transparentes (la capa bencénica amarilla oscura) y las aguas de cada lavado se unen a la solución jabonosa inicial. El extracto bencénico se guardó con sulfato sódico anhidro para la destilación del disolvente un día después.

La disolución jabonosa se concentró suficientemente para perder alcohol y benceno retenido, y por acidificación con sulfúrico  $2N$  se separaron los ácidos en forma cuajosa. Estos se extrajeron posteriormente con éter y dejaron en disolución en presencia de sulfato sódico anhidro.

La fracción insaponificable que estaba en disolución bencénica, se filtra en un matraz de corazón tarado, se lava bien el sulfato sódico y filtro, con benceno anhidro y destila. El residuo secado a  $105^\circ$  pesó 5,304 grs, lo cual supone un rendimiento de 45,46 % de insaponificables, integrados principalmente por alcoholes superiores e hidrocarburos.

La disolución etérea de ácidos desecada con sulfato sódico, se filtra, se lava con éter anhidro y destila el éter en corriente de carbónico, prolongando el calentamiento y la corriente durante una hora después de cesar la destilación del éter, para conseguir así un desplazamiento del agua que pudiese quedar. Se obtuvo así una proporción de ácidos totales, de 5,92 grs.

Esta fracción ácida se sometió después a un primer fraccionamiento en ácidos saturados y no saturados. Se utilizó el método de TWITCHELL (15) para lo cual, se pesaron 2 grs de los ácidos totales con 50 cc de alcohol





caliente, y sobre esta disolución en caliente se agrega otra que contiene 1,5 grs de acetato de plomo en 50 de alcohol. Se hirvió un momento, dejó enfriar, manteniendo el matracito rodeado de hielo durante dos horas. Al cabo de este tiempo separamos los jabones de plomo en un Büchner y lavamos el precipitado con alcohol enfriado a 0°, hasta que los líquidos de lavado no se enturbiaban con agua. Los jabones de plomo totales, se calientan con 50 cc de alcohol (que contiene 0,5 cc de acético glacial), se dejaron enfriar y rodeados con hielo, con lo que precipitan los jabones de ácidos saturados. Vuelven a separarse en un Büchner, se lava el precipitado con etanol a 0° y se traslada el precipitado al mismo vaso mediante éter etílico.

Se agregan ahora 20 cc de nítrico de 25 %, para descomponer los jabones de plomo y se agita. Se pasa todo a un embudo de separación, lavando con éter. Otras dos nuevas extracciones con 50 cc de éter cada una y se reúnen los extractos, que se lavan suficientemente hasta reacción neutra al anaranjado de metilo. Deshidrata con sulfato sódico, se lava con más éter anhidro y se reúnen todos los líquidos etéreos en matraz tarado, destilando el éter en corriente carbónica. Se deseca a 103°, se deja enfriar y se pesa. De 3 grs de ácido se separaron, 1,783, si bien este rendimiento no parece cuantitativo. La fracción de líquidos se reservó para estudio posterior.

Los ácidos saturados («sólidos»), se metilan según la siguiente técnica: 1,783 grs de ellos, con unos 2 cc de benceno y 4 cc de metanol absoluto, conteniendo 0,02 cc de sulfúrico concentrado, calientan a reflujo en baño de arena, durante 12 horas, con frecuentes agitaciones. El contenido del matraz se diluye con agua y separa la capa bencénica en embudo de decantaciones, lavándola cuatro veces, lo que fué suficiente para separar el alcohol. Se trató después con disolución saturada de bicarbonato sódico y de nuevo se lavó hasta reacción neutra. La capa bencénica desecada durante la noche con sulfato sódico anhidro, se filtró, lavó (con benceno anhidro) y en corriente carbónica se separó el benceno. Los ésteres se desecan en estufa a 100° durante una hora y pesan.

Los ésteres metílicos de los ácidos saturados se someten a destilación fraccionada en aparato esmerilado de reducidas dimensiones (un matracito de 50 cc), recogiendo las fracciones que se solidificaban en el extremo del «refrigerante» (que teníamos calentado con vapor de agua procedente de un generador). La destilación se hizo a 20 mm de Hg, recogéndose las fracciones de un punto de ebullición poco definido pero sin duda superior a 240°. Otra separación se hizo a 280°. Se pudieron recoger tres fracciones de aspecto céreo amarillo-verdoso, que dieron un punto de fusión bastante bajo denotando la complejidad de la mezcla.

Por otro lado se había determinado el equivalente medio de neutralización de los ácidos sólidos que resultó ser alrededor de 461, el que correspondería un ácido del orden de 31 carbonos, lo que exige que en la mezcla compleja exista una gran proporción de ácidos de más de 30 carbonos sin que podamos saber hasta qué grado puede llegar la presencia de ácidos de menor número de carbonos. Según COLLINS por comparación con la cera de China los ácidos de la cera de esparto van desde el  $C_{25}$  al  $C_{30}$ .

El insaponificable, constituido por hidrocarburos y alcoholes especialmente, se sometió a acetilación con anhídrido acético, para lo cual 5,3048 grs de insaponificable se colocan en matraz de acetilación sobre baño de arena y añadimos 20 cc de anhídrido acético. Se hierve durante dos horas y el conjunto se pasa a un embudo de separación calentado con vapor de agua (un refrigerante con llave), separando la capa inferior constituida por los acetatos de alcoholes superiores, que se hierve con bastante agua agitando para el desprendimiento de anhídrido acético. Se enfría y añade 100 cc de benceno, se pasa de nuevo a un embudo de separaciones, se agita, separa la capa ácida y lava el benceno hasta reacción neutra. Se destila el benceno, se secan los acetatos en la estufa y arrojan un total de 2,2340 grs.

Por otro lado la porción de hidrocarburos que quedó en el embudo, se lava con agua caliente hasta desacidificación completa.

Las aguas de lavado se agitan con un poco de tetracloruro de carbono y se agrega a la capa oleosa; finalmente, se diluye todo con más tetracloruro de carbono. La disolución de éste se lleva a un matraz pesado y se destila hasta sequedad. Se pone en la estufa a  $105^\circ$  y pesa 3,4226 grs. De una porción de 1,1223 grs de hidrocarburo, por tratamiento con piridina se obtuvieron 0,9033 grs de hidrocarburo sólido, bastante blanco, esponjoso que fundía de  $69-72^\circ$ , lo cual quedaba dentro del margen de  $C_{31}H_{64}$  al  $C_{33}H_{68}$ .

Por otro lado, se fraccionaron los acetatos de alcoholes y esterinas, aprovechando la diferente solubilidad de unos y otros.

Una muestra de 2,0940 grs de la mezcla de acetatos, se hierve con alcohol durante 15 minutos. Se disuelven así los acetatos de alcoholes; se filtró en caliente, y separaron en filtro de placa, 0,9172 grs de acetatos de esterinas. La saponificación de éstos con KOH alcohólica, dejó libres los correspondientes esteroides de punto de fusión  $98^\circ C$ , pretendiendo reunir mayor proporción para su estudio e identificación completa.

El líquido alcohólico se filtró, al separar y lavar los acetatos de esterinas, que contiene los acetatos de los alcoholes superiores se recogen, calientan hasta evaporación de todo el alcohol y se diluye el conjunto con

agua. Se separaron los acetatos de alcoholes. Por saponificación de éstos se deducía un peso molecular medio de 438,6 lo que correspondería a un alcohol medio,  $C_{30}H_{61}OH$ .

Pretendemos, el fraccionamiento, por formación de aductos con urea. En principio, al igual que para el caso de los ácidos, predominan alcoholes de más de 28 carbonos a diferencia de la de China.

#### OBSERVACIONES SOBRE LA CERA DE ESPARTO

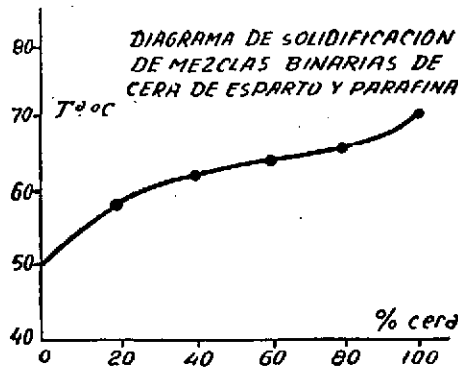
Como puede verse en los diagramas de solidificación de las mezclas binarias de cera de esparto, con otras clásicas del mercado (carnauba, candelilla, ouricuri y caña), no aparece anomalía alguna, denotando la afinidad entre unas y otras. No se manifiesta en ninguna de estas mezclas, formación de posibles mezclas eutécticas, es decir, se comportan como disoluciones verdaderas.

En el caso de la cera de parafina, mezclada con esparto, puede verse cómo pequeñas adiciones de esta última, elevan bruscamente la temperatura, a manera semejante a la influencia que ejercen la cera de carnauba y la cera de China, distinguiéndose en este comportamiento de las otras ceras, como puede observarse al comparar con la gráfica de MASON recogida en páginas anteriores.

Por las características físicas y químicas, es muy semejante a la de candelilla, y a ésta, así como a la de carnauba, puede sustituir, incluso ventajosamente. Se impone la introducción en España de esta industria en gran escala. No hace mucho se concedió una patente de extracción a A. MINGARRO y R. MARTÍNEZ (16). Los principales usos de la cera de esparto podrían ser: para el papel carbón, para abrillantar suelos, para cremas de automóviles, calzado u otros objetos, pero inclusive podría utilizarse en gomas de mascar, cueros de lujo, bujías, cementos, barnices, composiciones aislantes de la electricidad, discos de gramófono, celuloideos, etc. (17).

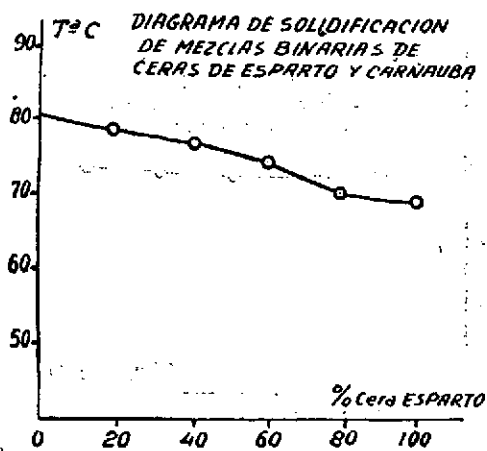
CURVAS DE SOLIDIFICACION DE MEZCLAS BINARIAS  
DE CERA DE ESPARTO Y PARAFINA DE P. F. 49,5° C

ESPARTO	ESP.-PAR. 2:8	ESP.-PAR. 4:6	ESP.-PAR. 6:4	ESP.-PAR. 8:2
94.7°C	96.—	96 —	97.—	99.—
88.2	90.—	89.3	90.5	91.—
82.6	84.5	83.4	84.5	84.—
77.8	79.5	78.—	79.5	79.3
73.8	75.7	73.7	74.9	74.3
70.6	71.7	70.1	71.—	70.6
68.6	68.5	67.4	67.5	67.—
67.4	66.25	65.25	64.7	63.9
66.3	64.85	64.3	62.4	61.1
65.25	63.85	63.4	60.6	58.85
64.2	62.7	61.8	59.35	57.25
63.3	61.7	60.45	58.25	56.05
62.5	60.5	59.—	57.1	54.8
61.65	59.55	57.6	55.95	53.8
60.7	58.6	—	55.—	52.85
59.7	57.8	—	54.1	52.1
58.6	56.8	—	53.25	51.45
57.5	55.95	—	52.5	50.85
56.2	55.—	—	51.8	50.4
55.—	54.15	—	51.2	49.9
53.75	53.25	—	50.5	49.4
52.5	52.3	—	—	—



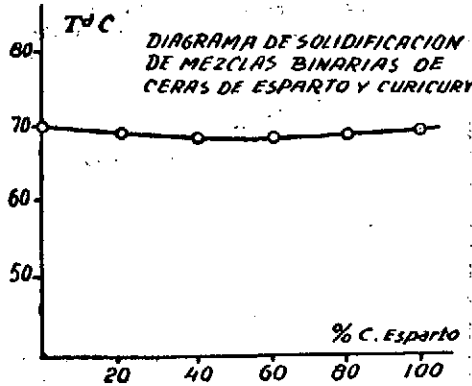
CURVAS DE SOLIDIFICACION DE MEZCLAS BINARIAS DE LAS CERAS DE ESPARTO Y CARNAUBA

ESPARTO	ESP.-CAR. 2:8	ESP.-CAR. 4:6	ESP.-CAR. 6:4	ESP.-CAR. 8:2	CARNAUBA
94.7°C	85.—	89.—	91.—	89.—	93.3
88.2	82.—	83.8	84.5	83.5	87.2
82.6	79.3	80.—	79.1	78.9	82.85
77.8	78.2	78.—	75.3	74.9	80.8
73.8	76.8	76.8	73.2	71.8	80.4
70.6	75.5	75.3	71.6	70.—	79.65
68.6	73.65	73.8	70.—	68.6	78.65
67.4	72.—	72.3	89.6	67.6	77.5
66.3	70.3	70.9	67.4	66.5	76.2
65.25	68.8	69.5	66.4	65.4	74.85
64.2	67.45	68.3	65.5	64.45	73.3
63.3	65.7	67.—	64.15	63.5	71.85
62.5	64.1	65.75	63.—	62.6	70.25
61.65	62.4	64.6	62.1	61.7	68.45
60.7	60.6	65.5	61.—	60.7	66.3
59.7	58.8	62.4	59.9	59.75	64.—
58.6	—	61.2	58.7	58.75	61.7
57.5	—	60.—	57.5	57.6	59.45
56.2	—	58.8	56.1	56.2	57.2
55.—	—	57.4	54.7	54.9	—
53.75	—	56.—	—	—	—



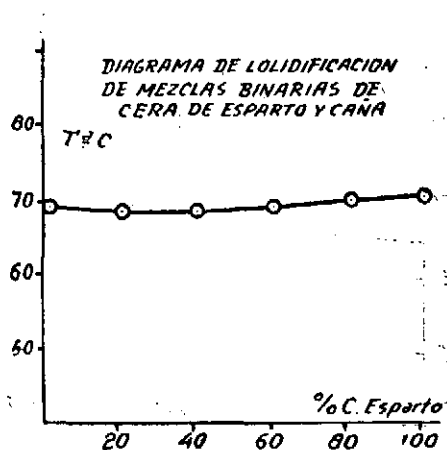
CURVAS DE SOLIDIFICACION DE MEZCLAS BINARIAS  
CERAS DE ESPARTO Y OURICURI

ESPARTO	ESP.-OUR. 2:8	ESP.-OUR. 4:6	ESP.-OUR. 6:4	ESP.-OUR. 8:2	OURICURI
94.7°C	90.5	87.—	97.5	98.5	97.5
88.2	85.—	82.8	91.5	93.5	82.—
82.6	80.2	78.6	86.2	87.—	77.7
77.8	76.1	74.8	81.5	82.5	73.85
73.8	72.8	71.4	77.—	77.5	71.3
70.6	70.5	69.3	73.35	73.—	69.75
68.6	69.—	67.7	70.4	69.5	69.15
67.4	68.—	66.8	68.5	67.—	67.8
66.3	67.—	65.95	67.2	65.75	66.7
65.25	65.85	65.—	66.2	64.75	65.7
64.2	64.85	64.2	65.2	63.85	64.55
63.3	63.8	63.2	64.05	63.—	63.3
62.5	62.7	62.2	62.95	62.15	62.05
61.65	61.65	61.15	61.9	61.3	60.7
60.7	61.6	60.1	60.9	60.4	59.45
59.7	—	—	59.9	59.5	58.—
58.6	—	—	58.9	58.65	56.6
57.5	—	—	57.9	57.75	55.25
56.2	—	—	56.9	56.6	55.9
55.—	—	—	—	55.5	—
53.75	—	—	—	54.5	—
52.5	—	—	—	—	—



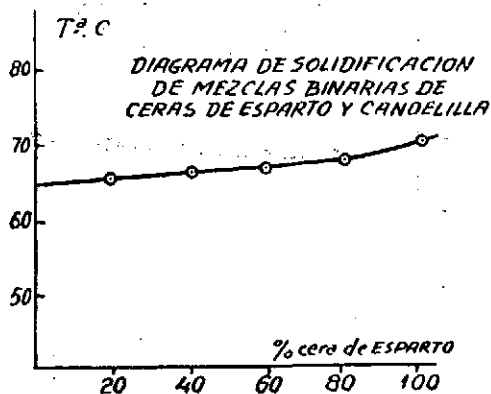
CURVAS DE ENFRIAMIENTO DE MEZCLAS BINARIAS  
DE LAS CERAS DE ESPARTO Y CAÑA.

ESPARTO	ESP.-CAÑA 2:8	ESP.-CAÑA 4:6	ESP.-CAÑA 6:4	ESP.-CAÑA 8:2	CAÑA
94.7.°C	96.5	96.—	96.5	97.—	99.—
88.2	91.—	90.5	90.5	91.6	93.5
82.6	86.—	85.3	85.—	86.9	88.—
77.8	82.4	80.5	80.—	80.9	84.5
73.8	78.4	76.5	75.5	76.65	80.5
70.6	75.1	73.2	71.9	73.25	77.2
68.6	72.4	70.95	69.45	70.5	74.4
67.4	70.4	69.5	68.05	68.8	72.4
66.3	69.35	68.45	66.85	67.45	71.5
65.25	68.55	67.3	65.75	66.35	71.1
64.2	67.7	66.2	64.65	65.2	70.3
63.3	66.8	65.1	63.6	64.2	69.45
62.5	65.8	64.—	62.6	63.15	68.4
61.65	64.9	62.85	61.6	62.2	67.35
60.7	63.95	61.7	60.55	61.2	66.3
59.7	63.—	60.6	59.55	60.2	65.4
58.6	62.—	59.45	58.55	59.2	64.5
57.5	60.95	58.25	57.5	58.2	63.5
56.2	59.9	57.—	56.45	57.—	62.6
55.—	—	55.7	55.3	55.85	61.7
53.75	—	54.25	54.05	54.55	60.7
52.5	--	52.8	52.85	53.3	59.8



CURVA DE SOLIDIFICACION DE MEZCLAS BINARIAS  
DE LA CERA DE ESPARTO Y CANDELILLA

ESPARTO	ESP.-CAND. 2:8	ESP.-CAND. 4:6	ESP.-CAND. 6:4	ESP.-CAND. 8:2	CANDELILLA
94.7.°C	95.6	96.5	96.5	95.—	93.5
88.2	90.2	90.5	90.—	88.—	86.7
82.6	85.3	85.—	84.6	82.3	81.25
77.8	80.7	80.3	79.7	77.3	76.5
73.8	77.—	76.—	75.4	73.2	72.4
70.6	73.7	72.4	71.7	69.8	69.—
68.6	70.7	69.6	68.8	67.7	66.6
67.4	68.3	67.25	67.—	66.8	65.5
66.3	66.3	66.—	66.1	65.9	65.1
65.25	65.3	65.2	65.35	65.—	64.5
64.2	64.7	64.45	64.45	64.1	63.85
63.3	64.1	63.7	63.75	63.25	63.1
62.5	63.6	63.—	63.—	62.45	62.2
61.65	63.05	62.3	62.25	61.65	61.25
60.7	62.5	61.55	61.45	60.7	60.25
59.7	61.95	60.7	60.55	59.7	59.20
58.6	61.3	59.8	59.55	58.7	58.2
57.5	60.55	58.75	58.5	57.65	57.25
56.2	59.8	57.7	—	—	56.3
55.—	58.95	56.65	—	—	55.2
53.75	58.05	55.65	—	—	54.—
52.5	57.2	54.7	—	—	—
—	56.35	53.65	—	—	—





## CUADRO RESUMEN DE CARACTERÍSTICAS DE CERAS.

Recogemos en el presente cuadro los resultados obtenidos por nosotros, sobre cera verde, así como sobre otra refinada obtenida de esparto español por una factoría inglesa. Para establecer comparaciones recogemos igualmente los datos obtenidos por LUDECKE, sobre cera de esparto italiano. También hemos indicado las características de la cera de candelilla, con la que parece ser más afín:

	ESPARTO LUDECKE	VERDE NUESTRO	REFINADA NUESTRO	CANDELILLA
Temp. de reblandec.	59-67	63,5-64	70-70,5	
Temp. solidificación	62-71	64-65	70,5	64-68
Peso específico	0,965-0,989	1,105-1,125	0,951-0,962	0,950-0,990
Índice acidez	16-31	27,4-29,3	23,4-23,8	10,4-21
Índice saponificación	61-76	72-77	69-70,8	46,8-64,9
Insaponificables	66-72		45-46	65-77
Índice de yodo	13-15	26,2-27,8	9,0 a 11,5	12,4-21

Cuando la cera verde la sometíamos a procesos de refinó conseguimos endurecimiento de ésta, que llegó a fundir a 75,5-76°. El índice de yodo también se rebajó extraordinariamente por separación de resinas y colorantes, así por ejemplo, una muestra que tenía inicialmente un índice de yodo de 27,2 se desdobló en porción cérea, de índice de yodo 9,24 y resinosa de 43,66.

## CONCLUSIONES

1.º Se hicieron numerosas determinaciones de ceras y se recoge en forma tabulada rendimientos y aspectos de los extractos en distintos disolventes.

2.º Se estudiaron las características de la cera de esparto español verde y refinada estableciéndose los márgenes de sus características entre límites más estrechos que los que figuran en la bibliografía.

3.º Se estudian los constituyentes, y al parecer los ácidos y alcoholes presentes son de mayor riqueza en carbono que los de la cera de China, a la cual suele compararse. La proporción de insaponificables es algo inferior a la que figura en la bibliografía y el hidrocarburo presente es posible que contenga más de 31 carbonos.

4.º Se estudiaron las curvas de solidificación de distintas mezclas binarias de la cera de esparto con carnauba, candelilla, ouricuri y caña, estudiándose igualmente los diagramas de solidificación de las ceras individuales.

## BIBLIOGRAFIA

- (1) T. P. HILDICHT, *Industrial Fats and Waxes*. London 1945.
- (2) LUDECKE, *Chem. Centrabl.* (1927), II, 1415.
- (3) COLLINS, Resumen en C. A. (1937), 2768.
- (4) H. BENNET, *Commercial Waxes* «Chemical Publishing Co Inc.», p. 154. Brooklyn, N. Y.
- (5) O. A. PICKETT, *Ind. Eng. Chem.* (1929), 21, 767.
- (6) C. P. MASON, *Chem. Ind.* (1936), 38, 254.
- (7) J. R. KOCH y M. CONCERT, C. A. 45, 375.
- (8) A. SOLER, *Los vegetales fuente de materiales químicos*, An. Univ., Murcia, 1951.
- (9) TRUTER, *Quart. Reviews*, (1951), 5, 390.
- (10) J. CAMBRONERO. (Comunicación privada).
- (11) KORSTOFFER, *Zeischr. f. anal. che.* (1882), 21, 304.
- (12) BERL-LUNGE-D'ANS, *Análisis Quím. Indust.*, t. IV, p. 344.
- (13) J. CASARES, *Análisis Químicos*, t. II, p. 438. Madrid, 1935.
- (14) STRAIN, *J. Am. Chem. Soc.* (1948), 70, 588.
- (15) TWITCHELL, *Journ. Ind. & Eng. Chem.* (1921), 13, 806.
- (16) A. MINGARRO y R. MARTÍNEZ, *Nueva Industria Química* (1950), V, 88.
- (17) CH. J. MARSEL, *Chem. Ind.* (1950), 563.



## ENNOBLECIMIENTO DE LA FIBRA DE ESPARTO

La fibra de esparto siempre ha tenido una serie de aplicaciones, especialmente en la confección de algunos objetos (cuerdas, pleitas, capachos, calzados, etc., etc.), pero, actualmente ocupa también un puesto de importancia entre las fibras llamadas textiles. Entra en el grupo de las fibras duras, y los tejidos, harpilleras, fabricadas con hilo de esparto, cortados y cosidos convenientemente han suplido la falta de saquerío de yute.

Por tratarse de una substitución las mismas fábricas que antes trabajaban con yute indio, se adaptaron a nuestra fibra. El esparto para dejarlo en condiciones de tejerlo había que someterlo a una serie de procesos previos, encaminados al degranado de la fibra, llegando ya a las yuterías bajo el aspecto conocido como esparto picado.

El esparto en las yuterías se clasifica convenientemente y somete a proceso de ablandamiento, haciéndole pasar a través de unos pares de rodillos, con estrías helicoidales, que le prensan rociándole simultáneamente con aceites emulsionados en agua con lo que la fibra sale ablandada, engrasada y humedecida. Después de fermentar de 24 a 36 horas queda uniformemente ensimada y dispuesto para el cardado rompedor o abridor, cardado en basto (grueso) y cardado fino. Las operaciones se hacen en cardas adecuadas. Como la mecha resultante no es del todo uniforme, se procede al peinado y simultáneo estirado, en las correspondientes manuales. El peinado total se hace en dos máquinas: *manuar basta* con peines de púas de acero espaciadas, gruesas y largas; y la *manuar fina* con púas más delgadas y juntas. Un nuevo peinado sufrirá la mecha en la llamada *mechera*, se peina, estira y retuerce ligeramente para que resista más en la máquina de hilar (continuas, aletas), que estiran muchísimo más hasta conseguir el adelgazamiento adecuado, retuercen y por fin lían en carretes al hilo producido. De un metro de mecha, de la que sale de la carda fina, resultan unos 135 metros del hilo corriente en la

fabricación de sacos. Los carretes resultantes aun se devanan y vuelven a arrollarse en las canilleras y bobinadoras, para formar respectivamente, canillas (en forma de cilindro sin alma, que se emplean para formar la trama del tejido) y bobinas (con alma, de unos dos kgs cada una, que sirven para la urdimbre).

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

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

### PROCESO DE ENRIADO EN EL ESPARTO

El esparto para los distintos usos, puede preferirse bien crudo, bien creado o bien después de someterlo al llamado proceso de enriado. Este proceso que siempre se ha realizado de una manera absolutamente empírica, tenía por objeto el dejar las fibras interiormente menos ligadas, por transformación del cemento en unión de aquellas. El proceso de enriado necesitaba un complemento mecánico, que es el llamado majado, proceso excesivamente enérgico, que sin duda produce daños sobre la fibra, por percusión en sí, y por la propia acción cortante de los tricomas síliceos.

El esparto enriado presenta mayor flexibilidad y brillo que el crudo. El proceso se realiza prácticamente, dejando sumergidos los haces de esparto durante períodos de tiempo más o menos largos según la estación del año, lo cual ya en un principio supone un inconveniente, el de la inmovilización de un capital durante el largo proceso.

Químicamente es difícil explicar cuál sea el auténtico proceso de transformación que tiene lugar en la fibra durante el enriado, pero es muy probable que sean las sustancias de tipo péctico, las que intervengan. Estas son fáciles de desintegrar por la acción diastásica causada por las secreciones, de los microorganismos desarrollados. La acción combinada pectásica y pectinásica, darían lugar al desgranado y brillo característico de las fibras enriadas (el brillo es debido a la película de péctico gelatinoso precipitado sobre la fibra).

V. CAÍLLO y E. E. VELASCO (2) han tenido ocasión de hacer unos estudios microbiológicos, sobre la fermentación del esparto y llegaron a la conclusión, de que de acuerdo con las características bioquímicas de las bacterias que intervienen en el proceso, éste ocurre de manera diferente



que el enriado de otras fibras textiles como el cáñamo y el lino, que a diferencia del esparto han sido objeto de varios estudios, por numerosos investigadores. EYRE y NODDER (3) observaron que en la fermentación del lino hay desprendimiento de ácidos, en aumento gradual, hasta llegar al punto de acidez permanente. Las medidas potenciométricas efectuadas por FULLER y NORMAN (4), en el caso del enriado del cáñamo, muestran un aumento de acidez durante todo el proceso de fermentación de esta fibra textil.

En el caso del esparto, como indican CALLAO y VELASCO, se inicia el proceso con acidez, que va disminuyendo hasta la neutralidad, acusándose clara alcalinidad en los últimos días del proceso (cuando el enriado se hace en dos fases, al hacer el cambio de agua, se pasa a la alcalinidad bruscamente). Esta alcalinidad se debe a la presencia de amoníaco y posiblemente a algunas aminas, originadas en la actuación fermentativa de los microbios.

Ensayos en el laboratorio les hicieron observar, que las bacterias aerobias, típicas de las balsas, producían gran proporción de amoníaco, al desarrollarlas en agua de peptona o en medios con nitrato. En cultivos en agar-esparto tornasolado la mayor parte de los gérmenes aislados, enrojecían la placa primero para azulearla poco después. Es de suponer que estas bacterias aerobias, utilizan primero los azúcares del medio (con producción de ácidos), y en virtud del escaso poder sacarolítico, deberán utilizar las sustancias nitrogenadas, produciendo amoníaco en cantidad superiores a los ácidos primeros, manifestándose en consecuencia el carácter alcalino.

Los anaerobios de las balsas (especialmente el *Clostridium butylicum*) no son capaces de producir amoníaco (ni tienen carácter proteolítico, ni reducen a los nitratos). Son por el contrario intensos formadores de ácidos. Es posible que durante el primer período el amoníaco formado de los aerobios se combine con los ácidos orgánicos producidos por los anaerobios, formando sales amoniacaes de los mismos (acetato, butirato, valerianato, etc.), a las que se debe el efecto regulador, que permite a las aguas poseer una reacción próxima a la neutralidad. Bien por agotamiento de los materiales hidrocarbonados, atacables, o simplemente por interrupción de la actividad anaerobia (debido por ejemplo a un cambio de agua), el amoníaco aparecerá libre. El origen de este amoníaco o de las aminas que también se forman está, según la opinión de CALLAO y VELASCO, en la presencia de una buena proporción de proteínas en el esparto, que fueron desestimadas hasta que en un trabajo nuestro (5), llamamos la atención sobre la presencia de material nitrogenado en el mismo.

*Enriado químico del esparto.*—Pensando, como hemos indicado, por un lado en el factor económico (inmovilización del capital en las balsas), y por otro con afán de ennoblecimiento de la fibra, en el sentido de que pudiésemos encontrar algún medio de enriado rápido, que a la vez mejorase los caracteres de la fibra, emprendimos el estudio bibliográfico y experimental de todas las posibilidades.

No encontramos referencia alguna, en la que se hablase de intentos, sobre este objeto, si bien posteriormente a nuestros primeros trabajos, y paralelos a los realizados después en nuestro laboratorio, el Servicio Nacional del Esparto emprendió algunos otros con orientación parecida (6).

Para el enriado de otras fibras, se han propuesto numerosos procedimientos, siempre protegidos por patentes, y que unas veces son puramente químicos o puramente físicos, pero es más frecuente que participen de ambos aspectos.

Haremos un ligero resumen de algunos de los métodos utilizados con este fin, para otras fibras (7):

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

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

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

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

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

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

En otro procedimiento se utilizan álcalis bajo presión y en caliente, después un lavado frío, seguido de la acción de cloro en presencia de si-

licatos, un ácido y finalmente una maceración durante 10 a 12 horas en disolución de jabón a 30° C, y con adición de sulfato amónico.

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

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

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

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

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

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

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

Un método de enriado utiliza un tratamiento con caseína, alcaliniza y trata posteriormente con acético. En una primera etapa las fibras se introducen en la disolución de caseinato al 15 %, preparada a partir de 100 partes de caseína, 90 de lejía y 100 de agua. En la segunda etapa se trata con acético del 2 % hasta el 95 % y se lava. Otro es el tratamiento con borolactato (mezcla constituida por 850 kgs. de sosa, 2,650 de ácido bórico, 1.000 de láctico, los cuales se calientan bajo la presión de 5 a 8 kgs, en 50.000 partes de agua).

También ha sido recomendado, el uso de diversos agentes de limpie-

za, como por ejemplo el Igepón o el Gardinol, junto con bisulfito. Así mismo el tratamiento con ácidos naftalensulfónicos o derivados substituídos (nekales).

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Veamos ahora algunos tratamientos de fibra algo más específicos:

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



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

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

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

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

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

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

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

Veremos algunos métodos seguidos para el yute:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

- a) Por cocción en disoluciones alcalinas con o sin presión, ordinariamente en presencia de detergentes.
- b) Tratamiento con disoluciones ácidas calientes.
- c) Tratamiento con medios oxidantes (gas, cloro, ozono, etc.).
- d) Tratamiento con enzimas.

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

#### PARTE EXPERIMENTAL (ENRIADO QUÍMICO)

Como hemos hecho constar, en la parte teórica no disponíamos de dato alguno, respecto al objeto pretendido, en consecuencia, tomamos como base los procedimientos que habían sido utilizados para otras fibras, que por otro lado los conocíamos en forma muy poco detallada, por ser casi todos ellos protegidos por patentes, que no pocas veces falsean completamente el fundamento de lo protegido. A base de estas ideas y con modificaciones que fueron haciéndose a la vista de los resultados, se ensayaron multitud de métodos, basados la mayoría en la utilización de disoluciones alcalinas débiles sin o con presión. Estos enriados artificiales los hacíamos en vasijas de hierro esmaltado, en los que introducíamos un haz inicial de 25 a 50 fibras, de cuyo grupo sacábamos a tiempos iguales, grupos de 5 a 10 fibras, habiendo comparaciones en aspecto y resis-

tencia. Los enriados en frío se hicieron durante 1, 2, 3 y 4 días, con disoluciones 0,1; 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5; y 3 % de hidróxido sódico; una segunda serie se obtuvo para las mismas concentraciones con carbonato sódico. Sucesivamente se fueron haciendo series completas con otros de los compuestos que recomiendan para otras fibras (disolución diluída de permanganato potásico, hipoclorito sódico, cloruro férrico..., y otros tratamientos por inmersión en aceites minerales. También se ensayaron los lavados profundos con detergentes.

En general se observó que la resistencia de las fibras no decrecía de manera notable, y el aspecto de éstas hacía concebir fundadas esperanzas en que sería posible conseguir este enriado químico, que salvaría a la producción del lastre del enriado clásico con su larga inmovilización.

Después de estos ensayos de enriado químico, a la presión ordinaria, realizamos otra serie de ellos modificando la presión. Hicimos el estudio sobre un lote de fibras seleccionadas que tenían una resistencia media de 30 kilogramos. Repetimos los tratamientos anteriores, con predominio de las concentraciones más débiles, y variando las expresiones y los tiempos. Resumimos en un cuadro los resultados obtenidos en unos cuantos ensayos, para que sirvan de ejemplo:

Fibra esparto crudo . . . . .	30	kgs.
Esparto cocido (enriado clásico) . . . . .	28	»
Esparto enriado químico (NaOH 1 %, 5 atm. 1/2 hora) . . . . .	26	»
Enriado químico (CO <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> 1 %, 5 atm. 1/2 hora) . . . . .	26,5	»
Enriado químico (CO <sub>3</sub> HNa 1 %, 5 atm. 1/2 hora) . . . . .	26,2	»
Enriado químico (CaOH 0,5 %, 3 atm. 1/2 hora) . . . . .	26,2	»
Enriado con agua a presión (3 atm. 1/2 hora) . . . . .	26,5	»
Esparto, enriado químicamente y blanqueado . . . . .	5,1	»(&)

Todos los resultados indicados son el valor medio, de 15 determinaciones para cada muestra. El estudio de enriados de los tipos propuestos, resultó una labor pesada ya que no disponíamos de varios autoclaves para ir haciendo estudios múltiples. Cada vez podíamos estudiar el efecto de los distintos reactivos químicos, a igualdad de tiempo y presión. Como se observará, las resistencias aparecían disminuídas, pero no diferían mucho de la resistencia media del esparto cocido, y ya en principio es esto un gran punto a nuestro favor, ya que la escasa disminución de resistencia está compensada con creces, por la rapidez en que se podría disponer del material. A pesar de las escasas diferencias observadas en la resistencia media (casualmente demasiado coincidentes),

(&) Estas fibras eran de procedencia extraña.

el aspecto de las fibras es bastante diferente, y así, mientras las tratadas con bicarbonato quedan oscurecidas y bastantes abiertas, quizá aptas para el cardado directo, en cambio las enriadas con sosa al 0,5 %, quedan amarillas y algo abiertas, pero en menor cuantía que las anteriores. También presentaban muy buen aspecto, y bastante flexibilidad las enriadas con carbonato sódico. La fibra que hemos llamado blanqueada, y y que no habíamos preparado nosotros, se ve que es de todo punto inaceptable, dada su escasísima resistencia.

Posteriormente para tener un criterio de comparación más real, se tomaron pesos y longitudes iguales de fibra con lo que, a igualdad de densidad, se tendrá análogas secciones. Para un lote de 20 muestras de cada calidad, cardado, enriado y blanqueado químicamente (de procedencia ajena), se obtuvieron los siguientes valores medios, para longitudes de 20 cms que pesaban 0,268 grs.

Esparto enriado . . . . .	28,800 kgs.
Esparto cardado . . . . .	24,300 »
Esparto enriado químico y blanqueado . . . . .	7,000 »

Para comparar resistencias relativas a las que presentan el cáñamo y pita se hicieron otro conjunto de determinaciones con los siguientes resultados:

Cáñamo trenzado . . . . .	25,300 kgs.
Pita trenzada . . . . .	11,450 »
Cáñamo, cardado . . . . .	24,000 »
Esparto cardado . . . . .	18,500 »

Estos valores se obtuvieron tomando muestras de 15 cms que pesaban 0,1254 grs, peso que era fácil de conseguir por tratarse de fibras cardadas.

Se hicieron otras determinaciones sobre confecciones realizadas con esparto y otras fibras, pero que no detallamos en este trabajo, resaltando el hecho de que cuerdas confeccionadas con esparto, tenían superior resistencia a las de pita, aunque de peor aspecto.

Paralelo al control de resistencia de espartos enriados químicamente, hemos tenido ocasión de realizar numerosísimas determinaciones, sobre espartos majados por el procedimiento clásico de los mazos, y los resultados por aplanamiento a través de máquinas, que actualmente se estudian, por otros, y que pueden ser un complemento magnífico al ennoblecimiento de la fibra que tenemos planteada. No obstante aún confiamos en que podría conseguirse por enriado químico, un tipo de fibra tan de-

granada, que pudiese someterse directamente a la operación de cardado. Algunas de las muestras por nosotros preparadas, especialmente las conseguidas a presión y con bicarbonato sódico, podían desfibrarse muy sencillamente, comportamiento parecido presentaban las conseguidas con hidróxido sódico al 0,5 %. Son interesantes los trabajos del Servicio Nacional del Esparto con vistas a la confección de hilo de esparto, para agavillar, en sustitución del hilo de sisal.

## BIBLIOGRAFIA

- (1) *El esparto y su economía*. Publicación Servicio Nacional del Esparto, 1950.
- (2) GALLAO, V. y VELASCO, E. E., *Microb. Esp.* (1952), V, 39.
- (3) EYRE, J. V. y NODDER, C. R., *Jour Text. Inst.* (1924), Vol. XIX, p. 237.
- (4) FULLER y NORMAN *The Retting of Hemp*. Amer. (1946).
- (5) SOLER y GUZMÁN, *Contribución al estudio del esparto español*. Publicaciones de la Universidad de Murcia.
- (6) FERNÁNDEZ PRIDA, TORNER OCHOA y MARCOS DE LANUZA, *Estudios y experiencias sobre el esparto*. Publicación del Servicio del Esparto, 1951.
- (7) L. DISREHNS, *Neue Verfahren in der Technik der chemischen Veredlung der Textilfasern*. Verlag Birkhäuser A. G. Basel (1948).

## RESUMEN GENERAL

En la presente Memoria se ha recogido la labor realizada sobre el esparto español, a lo largo de cinco años, con vistas al conocimiento de su constitución, y como consecuencia buscar el mejor aprovechamiento de éste, así como de los residuos de fábricas que tienen el esparto como materia prima.

En primer lugar se hicieron numerosas determinaciones analíticas y discutieron técnicas utilizadas. Las determinaciones analíticas que fueron objeto de estudio abarcaron: humedad, cenizas, lignina, celulosa, hemicelulosas, índice de cloro, reductores por hidrólisis total, índice de metoxilo, ácidos urónicos, nitrógeno, grasas y ceras y extracto total en medio acuoso. En cada caso las determinaciones se hicieron sobre esparto crudo y enriado, con objeto de establecer criterios de diferenciación. Se establece una tabla que refleja la composición del esparto, de manera más completa, ya que figuran constituyentes antes desestimados. Se dan unas conclusiones parciales.

Se estudian después cada uno de los constituyentes, a manera de capítulos. Sobre lignina se dan generalidades, y se prevé la marcha a seguir en un estudio posterior.

En el capítulo de celulosa se da cuenta de los trabajos de preparación de ésta, realizados en el laboratorio, según el proceso de cloración, y se dan características de las celulosas obtenidas, atendiendo a su humedad, contenido en celulosa alfa, en pentosanas, cenizas, lignina, y viscosidad relativa de sus disoluciones en reactivo de SCHWEITZER. Se hacen comparaciones con celulosa industrial a la sosa, y algodón, presentando, la celulosa preparada, mejores características que la que obtuvo LEVI, en defensa del procedimiento al cloro.

En el campo de las hemicelulosas de esparto, pudo hacerse una nueva revisión de su concepto, al realizar el estudio de su composición, sin aislamiento previo y siguiendo las nuevas técnicas de intercambio iónico

y por cromatografía en columnas, de celulosa y carbón, y en papel. Pudo apreciarse que éstas se componían de xilosa, arabinosa, galactosa, glucosa, ramnosa y varios ácidos urónicos, de los cuales se caracterizaron el glucurónico y galacturónico. Se aisló y cristalizó xilobiosa y xilotriosa, observando la presencia en los productos de hidrólisis total, de arabobiosa y galactobiosa.

Paralelamente se hizo un estudio de las hemicelulosas de albardín, que ofrecían marcada semejanza con las de esparto.

Sobre grasas, ceras y resinas, se estudiaron los diversos procedimientos de extracción; sobre la porción cérea, se hizo una revisión de características, para compararlas con las dadas por LUDECKE, para la cera de origen italiano.

En el aspecto constitucional se aislaron la porción ácida, alcoholes, esteroides y un hidrocarburo parafínico de 31 a 32 carbonos. La fracción ácida y alcohólica, tenía mayor contenido en carbono que las correspondientes fracciones de la cera de China, a la que ha sido comparada por COLLINS.

Se estudió el comportamiento de mezclas de cera de esparto, con otras (*carnauba, candelilla, caña, ouricuri y parafina*).

Con vistas al ennoblecimiento de la fibra de esparto para usos textiles, se ensayaron diversos procedimientos de enriado químico, persiguiendo también con ello evitar la gran inmovilización de capital que supone el enriado clásico. Se recogen los últimos estudios que sobre el clásico hicieron otros recientemente.

En los experimentos de enriado químico se siguieron métodos a presión ordinaria y otros desde una a cinco atmósferas. No se tenían antecedentes sobre enriado químico de esparto, pero los resultados obtenidos son alentadores, aunque no se puedan considerar definitivos.

*El trabajo experimental se realizó en los laboratorios de Química Orgánica de la Facultad de Ciencias de Murcia y de la Sección de Química Orgánica, en Murcia, del Instituto «Alonso Barba», del C. S. de Investigaciones Científicas y parcialmente en la Universidad de Bristol (Inglaterra).*