

ANALES DE LA UNIVERSIDAD DE VALENCIA

AÑO XXIV - CURSO 1950-51

CUADERNO II - CIENCIAS

LABORATORIO DE QUIMICA ORGANICA DE LA
FACULTAD DE CIENCIAS

AVANCES EN LA TECNOLOGIA
DE LOS AGRIOS Y DEL ARROZ



SECRETARIADO DE PUBLICACIONES
INTERCAMBIO CIENTIFICO Y EXTENSION UNIVERSITARIA
(UNIVERSIDAD DE VALENCIA)

ANALES DE LA UNIVERSIDAD DE VALENCIA

El *Secretariado de Publicaciones, Intercambio Científico y Extensión Universitaria*, de la Universidad de Valencia, reanuda la publicación de los *Anales*, interrumpida durante unos breves años —1947 a 1950— con el propósito de mantener la continuidad de esta publicación iniciada en el año 1920, y recoger en ella, de modo fundamental, la labor de sus profesores y graduados más estrechamente vinculada a la vida universitaria.

A este fin proyecta publicar, a través del curso académico, un cuaderno o fascículo para cada una de las Facultades universitarias, completados por uno de Crónica, en el que se recoja la actividad general de la Universidad durante el respectivo curso y de sus distintas Facultades, instituciones y servicios.

La publicación de *Anales*, puesta bajo la alta dirección del Magnífico y Excmo. Sr. Rector de la Universidad, D. Fernando Rodríguez-Fornos, y de los Iltres. Sres. Decanos de las Facultades, se confía a una Comisión de Redacción, integrada por los siguientes señores: *Director*, Ilustrísimo Sr. D. José Santa Cruz Teijeiro, Decano de la Facultad de Derecho y Director del Secretariado de Publicaciones. *Vocales*: D. Antonio Llombart Rodríguez, Catedrático y Vicedecano de la Facultad de Medicina; D. Pablo Álvarez Rubiano, Catedrático de la Facultad de Filosofía y Letras, y D. Enrique Costa Novella, Catedrático de la Facultad de Ciencias; *Secretario*, D. José María Font Rius, Catedrático de la Facultad de Derecho y Secretario del Secretariado de Publicaciones.

El *Secretariado de Publicaciones, Intercambio Científico y Extensión Universitaria* desea que *Anales de la Universidad de Valencia* pueda servir, a su vez, de instrumento de relación con otras Universidades y organismos científicos de España y del extranjero, y a este fin organizará su distribución, principalmente, por el sistema de intercambio con las publicaciones de estos centros, bien de la totalidad de sus fascículos, bien de sólo aquellos que interesen en cada caso en función de la respectiva especialidad. Asimismo, para otros organismos, particulares, etc., se establece el régimen de suscripción o venta por cuadernos independientes.

* * *

Toda clase de correspondencia dirigirla al *Secretariado de Publicaciones, Intercambio Científico y Extensión Universitaria*. Universidad de VALENCIA.

LABORATORIO DE QUIMICA ORGANICA DE LA
FACULTAD DE CIENCIAS

AVANCES EN LA TECNOLOGIA
DE LOS AGRIOS Y DEL ARROZ

ANALES DE LA UNIVERSIDAD DE VALENCIA

AÑO XXIV - CURSO 1950-51

CUADERNO II - CIENCIAS

LABORATORIO DE QUIMICA ORGANICA DE LA
FACULTAD DE CIENCIAS

AVANCES EN LA TECNOLOGIA
DE LOS AGRIOS Y DEL ARROZ



SECRETARIADO DE PUBLICACIONES
INTERCAMBIO CIENTIFICO Y EXTENSION UNIVERSITARIA
(UNIVERSIDAD DE VALENCIA)

En las investigaciones realizadas en el Departamento de Química Vegetal del Patronato «Juan de la Cierva», del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, que se describen en este trabajo, han participado los componentes del siguiente EQUIPO:

DON JOSÉ MARÍA VIGUERA LOBO, Catedrático de Química Orgánica, Director del Departamento de Química Vegetal de Valencia.

DON EDUARDO PRIMO YÚFERA, Doctor en Ciencias Químicas, Investigador del Departamento de Química Vegetal.

DON JOSÉ ROYO IRANZO, Doctor en Ciencias Químicas, Investigador de dicho Departamento.

DON BERNARDO LAFUENTE FERRIOLS, Colaborador de dicho Departamento.

DON ANDRÉS CASAS CARRAMIÑANA, Colaborador de dicho Departamento.

DON ANTONIO CARIDAD IGELMO, Doctor en Medicina.

DON LORENZO MIRALLES Y JIMÉNEZ DE LA ESPADA, Becario de dicho Departamento.

DON JOSÉ LUIS GÓMEZ FABRA, Becario de ídem.

DON JULIO GARCÍA SANJUÁN, Licenciado en Ciencias Químicas.

DON JUAN COLOM PIZÁ, Licenciado en Ciencias Químicas.

DON FRANCISCO CARDONA GREÑO, Licenciado en Ciencias Químicas.

SRTA. CELIA FUERTES POLO, Licenciada en Ciencias Químicas.

DON JOSÉ LÓPEZ FERNÁNDEZ, Licenciado en Ciencias Químicas.

AVANCES EN LA TECNOLOGIA DE LOS AGRIOS Y DEL ARROZ

La capacidad de los químicos para crear substancias aptas para terribles destrucciones ha sido ampliamente demostrada; sin embargo, es mayor su aportación para aumentar el bienestar y resolver los problemas económicos del mundo que se prepare a vivir en paz.—ROCHOW.

Los economistas de todo el mundo están hoy de acuerdo en que, en un futuro no excesivamente lejano, el área cultivable de la tierra será insuficiente, con los métodos actuales, para alimentar a la población creciente al ritmo actual.

Un pueblo bien alimentado, como el norteamericano, se calcula necesita 1'98 Ha. de tierra laborable por habitante.

Sin perdernos en estadísticas innecesarias, esta cifra es suficientemente significativa.

Hoy pesa sobre la Química la tarea trascendental de renovar métodos de producción para resolver este problema que las generaciones futuras han de encontrar como condición de su existencia.

En el caso concreto de los alimentos vegetales, el mejor aprovechamiento, preparación y conservación de los hoy utilizados y la búsqueda de nuevas fuentes, productos y materias primas que pueden sustituirlos o servir de complemento a los mismos, es el objeto de un amplio frente de la investigación actual.

Las soluciones que actualmente se vislumbran apuntan hacia los siguiente objetivos:

a) Desarrollar y perfeccionar una tecnología de los alimentos que nos lleve a su máximo rendimiento.

b) Aprovechamiento de fuentes no explotadas.

En este sentido aparecen posibilidades ilimitadas:

En el caso de los hidratos de carbono, de los que se aprovecha una mínima cantidad en frutos, raíces, etc., se abre un caudal inmenso de posibilidades si tratamos de utilizar la celulosa.

Un árbol que toma del suelo sustancias minerales y agua, que absorbe grandes cantidades de CO_2 y elimina oxígeno completando el ciclo vital, produce celulosa con gran rendimiento, la cual no es digerible por el hombre, pero puede convertirse, por hidrólisis, en azúcares perfectamente digeribles y de calidad perfecta para la alimentación.

En relación a las proteínas, el futuro aparece ligado a las levaduras alimenticias. En efecto, una ternera convierte en carne comestible sólo el 12 por 100 de su alimento, y una vaca, en leche, el 17 por 100, lo que representa un pobre rendimiento. Las generaciones venideras no tendrán praderas suficientes para mantener estos lujos. Los procesos de multiplicación de levaduras convierten la totalidad del material celulósico vegetal en proteínas de magníficas condiciones alimenticias, con rendimientos superiores al 50 por 100. Además, la levadura presenta la ventaja de su contenido vitamínico de primer orden.

En cuanto a las grasas, cuya escasez se manifiesta ya actualmente, aparte de que se puede preparar sintéticamente partiendo del carbón (glicerina de acetileno + ácidos grasos por oxidación de hidrocarburos procedentes del proceso FISHER-TROPSCH), se han encontrado métodos de multiplicación de microorganismos que las producen a partir de caldos de hidrólisis de residuos vegetales, en cantidades utilizables industrialmente.

Todo esto, que representa sólo una parte de las investigaciones que hoy se llevan a cabo para mejorar el mundo del futuro, da una idea de la importancia que para todos los pueblos significa el estar en la brecha de las mismas.

En las líneas siguientes damos una recopilación de la aportación que ha realizado en dos aspectos del problema este Departamento de Química Vegetal de Valencia, perteneciente al Patronato "Juan de la Cierva" de Investigación Técnica del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, y radicado en los Laboratorios de Química Orgánica de la Facultad de Ciencias de esta Universidad.

La aportación aquí descrita sólo se refiere a dos importantes riquezas de la región:

a) Los productos citrícolas, desde el punto de vista del progreso de su tecnología y aprovechamiento; y

b) Los derivados del arroz, desde el del aprovechamiento de subproductos y residuos de escaso valor y supervaloración de los que ya lo tienen actualmente.

I

INDUSTRIALIZACION DE LOS AGRIOS

INTRODUCCION

Los frutos agrios que ordinariamente se cultivan en el mundo pertenecen botánicamente a los géneros *Citrus*, *Fortunella* y *Poncirus*, de la familia Rutáceas, subfamilia Aurantioideas. Los dos últimos, apenas cultivados en China, Japón y Florida (EE. UU.), sólo tienen una importancia secundaria; la *Fortunella* margarita y la *F.* japónica producen los frutos comúnmente conocidos como «Kumquats», y el *Poncirus trifoliata* es la llamada naranja trifoliada de China.

El más importante de los tres géneros apuntados es el *Citrus*, y a él pertenecen los frutos agrios más corrientemente conocidos: el *Citrus sinensis* o naranja dulce, *C. aurantium* o naranja amarga, *C. limonum* o limón, *C. reticulata* o mandarina, *C. grandis* o pomelo, *C. paradisi* o toronja y *C. medica* o cidra.

Aunque los frutos agrios se conocen desde muy antiguo, su industrialización data de épocas comparativamente recientes. Sin duda puede asegurarse que fué Italia el primer país que inició esta industria con la fabricación de las esencias de limón y ácido cítrico. En España, fué también la esencia el primer producto derivado que se aprovechó de las naranjas. La primera fábrica de derivados de los agrios que se fundó en Estados Unidos fué emplazada en National City (California) en 1899; esta fábrica cambió varias veces de dueño tras sucesivos fracasos, hasta que se llegó a la completa industrialización de los frutos, con el consiguiente aprovechamiento integral de los subproductos; a partir de entonces la marcha de esta empresa ha sido próspera sin interrupción.

Se puede establecer una línea divisoria entre lo que la industria de los agrios ha sido hasta el año 1940 y los progresos que a partir de esa fecha ha experimentado, hasta alcanzar el desarrollo de que disfruta en el año en curso. Por lo que corresponde a España, hasta poco después de terminada nuestra Guerra de Liberación, apenas existían en la zona de Levante unas cuantas pequeñas fábricas, en número

inferior a la docena, que industrializaban las naranjas y los limones de un modo muy incompleto: aprovechaban la esencia y, a veces, el zumo, descuidando en gran manera el aprovechamiento del residuo resultante de la extracción de dichos productos.

El gran aumento que la producción de agrios ha experimentado en los últimos años, en todos aquellos países donde las condiciones climatológicas hacen posible su cultivo, la extensión que en los países civilizados va alcanzando, en progresión creciente, su consumo como alimento o como fuente de vitaminas, la necesidad o conveniencia de disponer de zumos y esencias a lo largo de todos los meses del año y, sobre todo, el hecho de haber tenido que buscar una salida para los excedentes de producción, para los «destrios» de la exportación y del consumo interior, frutos dañados por las heladas, huracanes, plagas, etc., han sido los factores que han contribuido a que la industria de los derivados de los agrios haya adquirido tan extraordinario desarrollo.

Pero en la actualidad la industria cítrica no se limita a los tres países apuntados, sino que Israel, Argelia y Marruecos también se preocupan de ella con gran interés, y ya funcionan en el primero de ellos modernísimas fábricas de gran capacidad de producción. En América es, además, en Brasil, Chile, Argentina, Méjico, Cuba y Jamaica, donde comienzan a darse los primeros pasos de industrialización. También en la Unión Sudafricana y en Guinea parece que se están construyendo los cimientos de lo que habrá de ser, en un futuro más o menos próximo, una provechosa industria de derivados de los agrios.

El progreso alcanzado hasta hoy, con ser muy grande, tan sólo significa un primer paso para lo que esta industria puede llegar a ser dentro de algunos años. A él han contribuido no solamente las empresas explotadoras de las industrias de que nos ocupamos, sino también ciertos organismos oficiales y privados, con sus investigaciones y asesoramientos técnicos. Puede asegurarse que cuanto mayor ha sido la colaboración entre el capital, la técnica y la investigación, mayor ha sido el éxito económico alcanzado. Así, en los Estados Unidos, por ejemplo, desde hace muchos años todas las operaciones relativas a la producción, comercio e industrialización de los agrios vienen acompañadas por una intensa y continuada labor de investigación, que unas veces deriva de organismos dependientes del Gobierno Federal, si se trata de atender a necesidades que atañen a la economía general del país; otras, de Corporaciones ligadas a los Gobiernos, de los Estados productores de los citados frutos o a Asociaciones creadas para atender esta riqueza, velando por los intereses económicos del Estado en cuestión, y otras, en fin, de empresas privadas y labora-

torios que, estando o no dedicados expresamente a los agrios, acometen la resolución de ciertos problemas particulares más o menos relacionados con ellos. ROYO IRANZO (1), (2), ha descrito los organismos que trabajan en Estados Unidos para la industria de los agrios, desde un punto de vista científico-técnico, cuyo detalle exponemos a continuación:

El organismo oficial supremo que atiende a la industrialización de la riqueza agrícola es el Departamento de Agricultura y, dentro de él, el «Bureau Of Agricultural and Industrial Chemistry», el cual tiene establecidos, con tal propósito, cuatro grandes laboratorios, situados en las cuatro mayores áreas productoras del país: Filadelfia (Pensilvania), Peoria (Illinois), Nueva Orleans (Louisiana) y Albany (California). De éstos, son los de Albany y Nueva Orleans los que tienen una conexión más íntima con las investigaciones científicas relacionadas con los agrios, y así, este último, tiene subestaciones en Winter Haven (Florida) y Weslaco (Texas), que son los centros de las zonas productoras de agrios de estos dos Estados y en los que se atiende a las investigaciones referentes a la industrialización y nuevos usos que se pueden dar a dichos frutos. También en los Laboratorios Regionales de Albany y Nueva Orleans se realizan trabajos referentes a la regulación del comercio, transformaciones industriales y mejora de la calidad de los productos obtenidos a partir de los agrios.

Otros organismos dependientes del Departamento de Agricultura son: el Laboratorio de Orlando (Florida), que estudia los problemas relativos al almacenaje y embalaje de los frutos, cambios producidos en los mismos por los agentes atmosféricos, enfermedades, plagas debidas a insectos, fertilizantes, etc.; el de San Lucie (Florida) y Whittier (California), dedicados al estudio y comprobación de insecticidas; el de Harlingen (Texas) y Pomona (California), que trabajan sobre la preparación del fruto en fresco para la exportación y almacenaje, y el de Los Angeles (California), que trabaja sobre temas de investigación química aplicada a los zumos, esencias, pectinas, concentración por refrigeración, determinación de principios amargos, etcétera.

El «Citrus Inspection Bureau» también pertenece a dicho Departamento, y se preocupa de atender la industria de los agrios en cuanto se refiere a hacer cumplir las leyes que la rigen y velar por la calidad y características exigidas a los productos elaborados por la misma.

(1) J. ROYO IRANZO.—«Situación actual de la industria de los agrios de los Estados Unidos»: *Revista de Ciencia Aplicada*, III, 37 (1949).

(2) J. ROYO IRANZO.—«La investigación al servicio de la industria de los agrios en Estados Unidos»: *Revista de Ciencia Aplicada*, III, 202 (1949).

Además de los organismos citados dependientes del Gobierno Federal, existen otros particulares en cada uno de los Estados productores de agrios, que contribuyen al mejoramiento y desarrollo de la industria que nos ocupa. A continuación citamos algunos de ellos, con indicación de la labor que realizan:

Laboratorios de la Universidad de Florida, en Gainesville: estudios sobre el almacenaje de los frutos agrios en frío, preparación de los frutos frescos para el mercado, etc.

Estación Experimental de la Universidad de Florida, en Lake Alfred: investigaciones sobre la melanosa, estudios sobre la nutrición y crecimiento de los árboles, ensayos sobre el comercio del fruto en fresco, zumos envasados, subproductos, etc.

La «Florida Citrus Comission», que consta de once miembros, representantes de los cultivadores y exportadores, y que atiende a las necesidades colectivas en lo referente a mercados, anuncios, investigación y transporte.

Estación Experimental de los Agrios de la Universidad de California, en Berkeley, que trabaja sobre oferta y demanda, ventas al por mayor y método de distribución de los agrios.

Estación Experimental de los Agrios de la Universidad de California, en Riverside, donde se realizan toda clase de investigaciones agronómicas sobre estos frutos.

Subestación Experimental Agrícola del «A. y M. College», en Weslaco (Texas), que se preocupa de la adaptabilidad y cultivo de los agrios, así como de ciertas enfermedades de los mismos.

Subestaciones Experimentales Agrícolas de la Universidad de Arizona, en Tempe y Yuma, que efectúan el estudio de los factores nutritivos y fisiológicos que afectan al crecimiento de los árboles de que tratamos, así como de la producción, calidad y maduración del fruto.

Algunos trabajos sobre agrios se vienen realizando también, aunque no constituyan la base de sus actividades, en los Laboratorios que el Departamento de Agricultura tiene instalados en New York y Chicago, en la División de Mercados y Transportes del mismo Departamento en Washington, D. C., y en la Sección de Tecnología de la Alimentación del «Massachusetts Institute of Technology», en Cambridge (Massachusetts).

Aparte de los organismos citados, todos ellos de carácter colectivo, cada empresa particular posee un cuerpo técnico asesor y un laboratorio de experiencias y análisis de los frutos y productos elaborados. Especial mención merecen la «California Fruits Growers Exchange» y la «Exchange Lemon Products Co.», con fábricas y laboratorios en Ontario y Corona (California), respectivamente; estas

empresas tienen funcionando un poderoso equipo de investigación técnico-química, con el que no solamente establecen sus propios métodos, sino que incluso diseñan y fabrican gran parte de la maquinaria que utilizan.

Con objeto de alentar, estimular y coordinar la investigación aplicada a los agrios, fué creado en 1944, en Los Angeles, un organismo del que formaban parte representantes de California, Florida y Arizona, al que se tituló «Joint Problems Board of Citrus Research»; más tarde, en una asamblea de técnicos de la industria cítrica, se acordó que el organismo citado cambiase el nombre por el de «Citrus Products Research Council». Con objeto de trazar los programas de trabajos de investigación que conviene llevar a cabo, el «Citrus Products Research Council» está en relación constante con el «U. S. Bureau of Agricultural and Industrial Chemistry», con las Estaciones Experimentales de los Estados y con la «Florida Citrus Commission». Una perfecta coordinación de estos organismos hace posible la extraordinaria labor investigadora que se realiza en este sector de la economía norteamericana.

También los demás países productores de agrios se han preocupado de crear Estaciones Experimentales y Laboratorios que se dedican a estudiar los procedimientos y condiciones de un mejor aprovechamiento de dichos frutos.

En Italia funcionan la Estación Experimental de las Esencias y de los Derivados de los Agrios, de Reggio (Calabria), y la Estación Experimental de Citricultura, de Acireale (Sicilia); en Israel, el Laboratorio Central de Investigaciones sobre los Derivados de los Agrios; en Francia, el Instituto de Frutos y Agrios Coloniales. Estaciones agrícolas experimentales que se ocupen de los problemas citrícolas existen también en la Unión Sudafricana, Argelia y algún otro país productor de agrios.

Por lo que atañe a España, desde hace bastante tiempo funciona en Burjasot (Valencia) la Estación Naranjera de Levante y la Estación de Fitopatología de Levante, ambas dependientes del Ministerio de Agricultura. Conocedor el Consejo Superior de Investigaciones Científicas de la importancia que para España tiene el buen aprovechamiento de los agrios, tanto si éstos van destinados al consumo en fresco como si se han de industrializar, el Patronato «Juan de la Cierva» creó en enero de 1949 una asignación especial para subvencionar las investigaciones sobre dichos frutos. Los trabajos correspondientes se han venido llevando a cabo en el Laboratorio de Química Orgánica de la Facultad de Ciencias de Valencia. Al ser creado dentro del citado Patronato el Departamento de Química Vegetal, en junio de 1950, las investigaciones sobre los agrios quedaron incluidas en

este último organismo, en el que se vienen desarrollando hasta la fecha. Por otra parte, el avance que la industria cítrica ha experimentado en España en los últimos cinco años ha sido enorme, y ya se puede afirmar que en la región valenciana funcionan fábricas que consumen individualmente cantidades superiores a los 100.000 kilos diarios de fruta. Por lo tanto, puede asegurarse que nuestra patria pasa en los momentos actuales por una fase de intenso progreso en cuanto se refiere a la explotación de su riqueza cítrica.

PRODUCCION DE FRUTOS ÁGRIOS

Según el «Institut des Fruits et Agrumes Coloniaux» (3), la producción total de agrios en el mundo en 1949, sometida a estadística, alcanza la cifra de 10.774.659 Tm., cantidad que se reparte de la siguiente manera:

Naranjas y mandarinas	8.380.847 Tms.
Pomelos y toronjas	1.491.455 »
Limonos	787.323 »
Limas	115.034 »
	<hr/>
Total	10.774.659 Tms.

Los principales países productores han cosechado durante dicho año 1949 las cantidades de frutos agrios que se expresan en la tabla I.

(3) «Production mondiale d'agrumes»: *Fruits d'outre mer*, 5, 270 (1950).

TABLA I

Cantidad de agrios, expresada en Tms., cosechada en 1949 por los principales países productores

País	Naranjas y mandarinas	Pomelos y toronjas	Limonos	Limas	Total
Estados Unidos ...	3.316.605	1.334.751	379.500	9.075	5.039.931
Méjico	419.989	—	—	55.030	475.019
Brasil	1.143.000	—	—	—	1.143.000
España	737.139	—	30.015	—	767.154
Italia	276.288	—	209.760	—	486.048
Japón	260.350	—	—	—	260.350
Palestina	158.750	27.225	3.450	—	189.425
Argelia	184.277	3.811	1.897	—	189.985
Marruecos Franc.	157.734	3.412	2.104	—	163.250
Un. Sudafricana ...	206.375	32.670	6.900	—	245.945

Se puede observar por dicha tabla que Estados Unidos es, con gran diferencia, el primer país productor de agrios, siguiéndole en importancia Brasil y España, por este orden. Sin embargo, España y los Estados Unidos son los primeros países exportadores, como puede verse en la estadística de la tabla II.

TABLA II

Cantidad de agrios, expresada en Tms., exportada por los principales países productores

País	1946	1947	1948
España	201.517	173.609	267.684
Estados Unidos	244.284	261.334	202.184
Italia	40.163	110.172	139.858
Argelia	24.511	62.452	91.630
Marruecos Francés	17.303	31.591	89.979
Palestina	176.911	221.265	96.297
Brasil	87.804	54.387	90.328
Unión Sudafricana	66.071	94.138	96.139

En cuanto se refiere a la industrialización, Estados Unidos ocupa el primer lugar, ya que en la temporada 1947-48 entraron en las fábricas de derivados 1.238.135 Tms. de naranjas y 704.126 Tms. de toronjas (4). Italia, Palestina y España marchan a continuación. Según Rosón (5), en España se vienen a industrializar actualmente unas 100.000 Tms. de agrios, siendo de esperar que esta cantidad aumente notablemente en los próximos años, dado el ritmo acelerado de perfeccionamiento que está experimentando la industria cítrica en nuestro país.

I

EL COMERCIO DEL FRUTO EN FRESCO

En dos de los artículos publicados por uno de nosotros en la *Revista de Ciencia Aplicada* (1, 2 loc. cit.), se dan a conocer los detalles de las operaciones a que se deben someter los frutos agrios desde el momento en que se encuentran en el árbol hasta que llegan a manos del consumidor:

La recolección tiene lugar en California a lo largo de todo el año, y en los demás Estados de la Unión y países productores del hemisferio septentrional suele durar desde noviembre a junio, ambos inclusive, comenzando aquélla cuando la fruta reúne las condiciones de madurez que previamente establecen los organismos competentes; estas condiciones se refieren a un determinado porcentaje de zumo, a un mínimo contenido de materia seca en éste y a la relación existente entre el contenido en materia seca y en ácido del zumo. Se efectúa la recolección por equipos de obreros especializados, que son suministrados por los almacenes de embalaje o por el dueño del huerto, siendo la forma de cobro usual la de destajo a un tanto por caja. Las naranjas y toronjas se separan de las ramas cortándolas con unas tijeras a ras del fruto, y los limones, efectuando dos cortes: el primero, a una pequeña distancia de la unión con el tallo, y el segundo,

(4) «Aperçu sur la production d'agrumes des Etats-Unis»: *Fruits d'outre mer*, 5, 101 (1950).

(5) L. Rosón.—«La riqueza Cítrica Española». Madrid, 1948.

a ras del fruto; los frutos se colocan en un saco especial portátil y, cuando éste está lleno, se vacía en las cajas o capachos, dentro de los cuales se trasladan más tarde en camiones al almacén de embalaje.

Muchas veces el fruto que posee las condiciones de madurez requeridas presenta su corteza con color todavía verde; esto sucede mucho en Florida en los primeros y últimos meses de la recolección, y en España al final de la temporada, en que la temperatura no ha llegado a ser suficientemente baja para permitir la desaparición de los pigmentos verdes de la corteza. Para hacer desaparecer el color verde y que los frutos presenten mejor aspecto externo, se colocan éstos en habitaciones especiales durante veinticuatro a setenta y dos horas (según lo verdes que estén), a una temperatura de 30° C. y un grado de humedad del 85 por 100; unos ventiladores hacen circular el aire en estas habitaciones, al mismo tiempo que se introduce etileno, manteniendo muy baja la concentración de éste.

En España, desde hace bastante tiempo, se ha efectuado la coloración artificial de las naranjas colocándolas, en capas, en habitaciones cerradas, dentro de las cuales se encendían estufas de petróleo que suministraban la temperatura y los gases necesarios para llevar a cabo esta operación.

A continuación se someten los frutos a la operación de limpieza y lavado, para lo que se les hace pasar por unos transportadores de cilindros giratorios, a fin de que pierdan el polvo y la suciedad, siendo empujados más tarde a una cuba que contiene agua con jabón o un sustituto de éste, y muchas veces agua sola; cuando los frutos están bien empapados y los mohos, escamas y demás impurezas adheridas a la corteza se han ablandado, pasan a través de otros transportadores, esta vez de cepillos giratorios, y más tarde se rocían con una lluvia de agua, a fin de dejarlos completamente limpios, pasando luego sobre unos cilindros de goma para que puedan escurrir el agua y se sequen parcialmente. Después de esta operación, los limones y toronjas pasan directamente a otros lugares, donde se efectúa el secado mediante corrientes de aire enviadas por ventiladores; sin embargo, las naranjas se someten muchas veces a la acción de un tinte artificial, con objeto de aumentar la intensidad de su color y hacer éste más brillante y atractivo, con fines comerciales. Los limones se clasifican, en primer lugar, según el color más o menos amarillo o verde que posean. Los frutos se sellan a continuación, en máquinas especiales, con la marca de la casa exportadora y, más tarde, las naranjas y las toronjas se someten al «encerado», que consiste en cubrirlos exteriormente de una capa de cera, cosa que se consigue dándoles un baño en una emulsión acuosa de parafina y carnauba; la capa de cera no solamente mejora el aspecto de los frutos, sino que los pro-

tege contra la acción de los mohos y retarda el desecamiento de la corteza. Más tarde, los frutos pasan a unas gradas, a fin de que todos aquellos que no posean las cualidades requeridas, en cuanto a aspecto y tamaño, sean apartados y destinados a las fábricas de zumos y subproductos, y, por último, llegan a los clasificadores por tamaños, siendo finalmente embalados en cajas apropiadas y quedando así listos para la exportación una vez que éstas han sido clavadas, precintadas y selladas con la marca del almacén que las expide. Muchas veces, sobre todo cuando la mercancía se ha de enviar a lugares muy distantes, se acostumbra a envolver el fruto en papel de seda, «pliofilm» o papeles impregnados con sustancias que impiden o retardan la putrefacción. Cuando es necesario tener almacenadas durante algún tiempo las cajas llenas, se colocan éstas en habitaciones de temperatura apropiada: para los limones, la temperatura óptima son 11° C.; para las toronjas, 15'5° C., y para las naranjas, 3'5° C. También es interesante cuidar, durante el almacenaje, del grado de humedad de la atmósfera (86 por 100 es la óptima) y de la ventilación del almacén. El transporte suele hacerse en vagones o camiones refrigerados a las temperaturas que se han indicado, según la clase de la mercancía, utilizándose también buques debidamente acondicionados cuando la situación de los mercados hace más económica esta forma de transporte.

Con referencia a las operaciones relativas al embalaje de los frutos y su comercio en fresco, se presta una atención especial a combatir las alteraciones o putrefacciones producidas por hongos verdes o azules, principalmente pertenecientes al género *Penicillium*. Estos hongos suelen atacar a los frutos preferentemente por su unión con el tallo, penetrando en el interior de aquéllos y proliferando con gran rapidez cuando la mercancía se transporta o se halla en poder de los almacenistas o consumidores. Los trabajos más recientemente llevados a cabo a este respecto versan sobre el empleo de soluciones antisépticas para el lavado de los frutos o tratamiento de los mismos con fungicidas, a fin de detener el desarrollo de los mencionados mohos. Se han empleado soluciones de bórax, que presentan algunos inconvenientes en las operaciones del embalaje. CHILDS y SIEGLER (6) han estudiado la acción fungicida de productos, tales como la tioacetamida, 2-amino-tiazol y quinosol en solución acuosa, y WINSTON; MECKSTROTH y ROBERTS (7), la de la 2-amino-piridina como agente protector de los frutos, para asegurarles una buena conservación durante su comercio.

(6) J. F. L. CHILDS y E. A. SIEGLER.—*Ind. Eng. Chem.*, 38, 82 (1946).

(7) J. R. WINSTON, G. A. MECKSTROTH y G. L. ROBERTS.—*Proc. Fla. Sta. Hort. Soc.*, 68-77 (1947).

Ha adquirido bastante difusión el empleo de envolturas individuales para los frutos, constituidas por papeles impregnados con determinadas sustancias que actúan como tóxicos de los hongos aludidos, tales como el difenilo y el o-fenil-fenol. La elaboración de estas envolturas se realiza rociando los papeles en cuestión con una solución del agente químico que se desea emplear, en un disolvente fácilmente volátil; al evaporarse el disolvente, el fungicida queda adherido a la envoltura y, cuando ésta se halla sobre el fruto, pasa a la corteza, protegiéndola contra la putrefacción. La fabricación de estos papeles impregnados se halla protegida por patentes. Otras veces se acostumbra a fumigar los frutos con tricloruro de nitrógeno antes de ser envueltos en los papeles impregnados. Actualmente se están realizando ensayos satisfactorios en algunas estaciones experimentales y empresas particulares, sobre el empleo de las envolturas de «pliofilm», sustancia elaborada a partir del caucho y que se presenta en hojas análogas al papel celofán; el «pliofilm» muestra como principales características las de ser transparente, insípido, inodoro, muy resistente e impermeable a la humedad, aunque permeable para el anhídrido carbónico.

II

INDUSTRIALIZACION

La creciente y voluminosa producción de agrios en determinados países ha hecho necesario pensar en dar a dichos frutos otras salidas distintas de su consumo en fresco, con las cuales poder atender a otras necesidades del mercado, disminuir el coste del transporte, emplear ventajosamente los excesos de producción, dar salida a ciertas variedades poco apreciadas para su consumo en fresco y principalmente efectuar un aprovechamiento lo más perfecto posible de los subproductos, de los que incluso se podría llegar a obtener sustancias para las que el mercado podía tener una buena demanda.

Los agrios cosechados en California y la mayor parte de los de España poseen muy buenas cualidades para ser exportados en fresco, y a esto se debe que a la mayor parte de aquellos frutos se les dé

ese destino. No sucede lo mismo en Florida, Texas y Brasil, donde las características de dichos frutos les hace no ser tan solicitados como los primeros para el expresado comercio, siendo, por el contrario, muy apreciados sus zumos para ser empleados como bebidas. Esta es la causa por la que en estos Estados la industria de los agrios ha adquirido tal desarrollo, que casi la mitad del fruto recolectado va a parar actualmente a las fábricas de zumos y subproductos. Desde 1920, en que comenzó a iniciarse en Florida esta industria, su progreso ha sido tal que en 1947 se hallaban en funcionamiento más de 70 grandes fábricas destinadas a los fines expuestos.

Muchas fábricas utilizan la fruta sólo parcialmente, y así, las que se dedican a la elaboración de conservas vegetales y de frutos suelen consumir naranjas dulces y amargas para la confección de mermeladas y compotas, o de trozos de las mismas en almíbar. En estos casos los frutos agrios no se utilizan por completo, cosa que sólo sucede en las grandes empresas dedicadas a este objeto. Sin embargo, si se tiene en cuenta que en la mayoría de los países la cosecha de los agrios sólo dura unos cuantos meses, la fabricación de productos derivados de estos frutos se tendrá que asociar con frecuencia con la de otros vegetales, con el fin de completar el resto de los meses no ocupados por aquéllos.

Las variedades de naranja que se utilizan de preferencia para ser industrializadas son: en España, el grupo que componen la llamada naranja «blanca» y las «sanguinas»; en Florida, las «Valencia Late» y «Pineapple»; en California, las «Washington Navel» y las «Valencia Late», y en Palestina, las «Jaffa». En cuanto a limones, se emplean los de las variedades «comuna», «verna», «Eureka» y «Lisbon». Las toronjas pertenecen, sobre todo, a las «Marsh», «Thompson», «Ruby» y «Triumph». Sin embargo, cualquier variedad de agrios es apta para la producción de derivados. Los frutos deteriorados, aplastados, podridos, «helados» o que por cualquier causa no sean sanos, deberán unirse a los subproductos de las fábricas de zumos y ser tratados como tales.

PRODUCTOS FUNDAMENTALES Y SUBPRODUCTOS.—No en todos los países existe dentro de la industria cítrica el mismo concepto de productos fundamentales. En Estados Unidos, especialmente en Florida, el único producto fundamental es el zumo, y todo lo demás se considera como subproducto. En España son productos fundamentales los zumos y las esencias. En Italia, las esencias, los zumos y, en el caso de los limones, las cortezas, esencias y ácido cítrico. En California y Palestina, si bien es el zumo el producto más valioso, también se le concede a la esencia bastante importancia.

El residuo que queda después de haber sido extraídos el zumo y la esencia pasa a constituir lo que se llama subproducto bruto.

IDEA DE LAS OPERACIONES INICIALES DE LA INDUSTRIALIZACIÓN DE LOS AGRIOS.—En la fig. 1, publicada en la *Revista de Ciencia Aplicada* (8), se puede observar un esquema general de la industrialización mo-

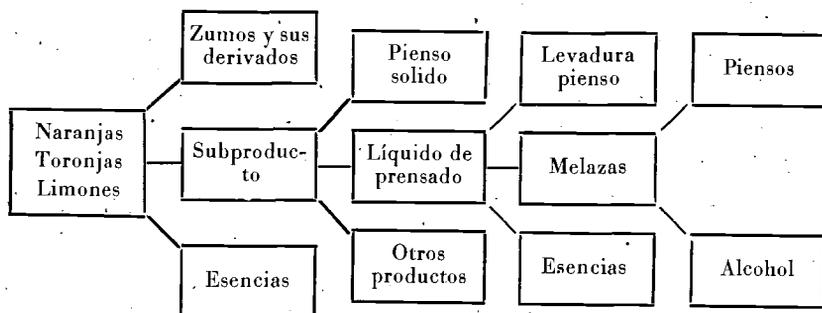


FIG. 1

derna de los agrios, en el que se da especial importancia a los pasos que son necesarios dar para llegar a un aprovechamiento completo de los subproductos. En la mayor parte de los países se someten los frutos, después de la recolección, a una selección con objeto de destinar los más perfectos al consumo en fresco y el resto a la industrialización; en Florida y Texas no siempre el fruto industrializado procede de una selección previa, sino que con frecuencia se industrializan partidas enteras.

Los frutos que, procedentes de los almacenes de embalaje, se han clasificado como «destrío» (frutos sanos con defectos físicos), llegan a las fábricas de zumo, se pesan en los camiones en que se hace el transporte, se descargan y se conducen a los clasificadores, donde en una primera selección se separan a mano aquellos que están afectados por mohos o que no presentan un aspecto suficientemente sano; los frutos desechados en esta selección se añaden al subproducto que más tarde habrá de servir de base para la fabricación de piensos. Los que están sanos pasan a los compartimientos de almacenaje, y de allí, lo antes posible, se conducen gradualmente a unas correas transportadoras, donde sufren una segunda selección a mano para quitar aquellos que estén algo dañados. La próxima operación consiste, por

(8) J. ROYO IRANZO.—«Los piensos y las melazas como subproductos de la industria de los agrios»: *Revista de Ciencia Aplicada*, III, 436-477 (1949).

lo general, en una buena limpieza y lavado; este último, cuando la esencia se extrae del fruto entero, se suele llevar a cabo después de la extracción de este producto. El lavado se hace en máquinas especialmente diseñadas y que constan de un depósito para empapar bien la fruta, en el que giran sin cesar unas paletas que sumergen a la mercancía en el agua sin dañarla, y de un transportador sumergido parcialmente e inclinado, que conduce los frutos a los extractores del zumo.

En estos extractores es donde se verifica la primera y más importante separación de los productos que resultan de la industrialización de los agríos, es decir, que por una parte sale el zumo, al que se considera como materia fundamental, y por otra, la corteza en bruto, piel y semillas, que constituyen el subproducto.

ZUMOS NATURALES.—Técnicamente, dentro de la industria cítrica, se da el nombre de «zumo natural» a aquel que no ha sufrido concentración ni fermentación alguna ni se le ha añadido más substancia que los agentes conservadores indispensables para evitar su descomposición. A veces no se le añade ningún conservador químico, y su estabilidad se debe a un proceso de pasteurización, del que nos ocuparemos más tarde.

Los mejores zumos de naranja son los procedentes del grupo de variedades llamadas «blancas», si bien poseen igualmente excelente calidad los obtenidos a partir de «sanguinas» y «vernas». La naranja «Nável» sólo es apta para la fabricación de zumos en su segunda temporada. Según ha descrito HIGBY (9), existen en ella dos substancias típicas que son responsables del sabor amargo que toma su zumo; estas substancias son la limonina y la isolimonina, de las que esta última se encuentra solamente en los frutos maduros. La limonina se encuentra en el albedo, tanto en el haz central como en las venas de la sección envolvente, pero no en el zumo. En estos tejidos se encuentra en forma soluble en agua y su sabor no es amargo, probablemente por formar parte de un complejo de azúcar fácilmente hidrolizable. En contacto con el ácido del zumo, este complejo se desdobra, dando lugar a substancias de sabor amargo. La presencia del oxígeno atmosférico en el zumo acelera, al parecer, esta hidrólisis, causando un más rápido desarrollo del principio amargo. En la primera fase de la temporada de la naranja «Nável», la limonina y la isolimonina se encuentran en suficiente cantidad para comunicar al zumo, por el fenómeno expresado, bastante sabor amargo para que esta variedad de naranja no sea apta para la industrialización. Sin

(9) R. H. HIGBY.—Calif. Citrograph, Oct. 1941.

embargo, en su segunda temporada la proporción de dichos compuestos es tan pequeña que su hidrólisis no llega a comunicar sabor amargo al zumo, por lo que estas naranjas pueden ser industrializadas con éxito.

La extracción de los zumos de los agrios es mucho más complicada que la de cualquier otra clase de frutos. Un simple exprimido no proporciona zumo puro, sino que incorpora una buena parte de la fase líquida del albedo y de la esencia de la corteza. Existen actualmente muchos tipos de extractores de zumo, pudiéndose dividir en dos grandes grupos, a saber: los que efectúan la operación a mano y los mecánicos. En la extracción a mano los frutos seccionados en dos mitades son tomados uno a uno por operarias, que los comprimen contra unas piñas giratorias de acero inoxidable o aluminio; el zumo cae sobre una conducción de acero inoxidable, por la que va a parar a los lugares donde se haya de continuar su industrialización; el subproducto se coloca sobre una cinta transportadora, que lo lleva a la instalación de piensos o a un depósito apropiado. El zumo obtenido por este procedimiento es el llamado «de piña», y reúne excelentes cualidades.

Los extractores mecánicos pueden ser de muy variados modelos. Los hay que se basan en el mismo principio de las piñas giratorias, como sucede con el «Brown». Otras veces su fundamento consiste en comprimir los medios frutos, que vienen a caer sobre las oquedades de un cilindro rotatorio, con los salientes de otro cilindro que adaptan sobre dichas oquedades al girar (modelos «Rotary» y «Colin»). Distintos principios constituyen el fundamento de otros extractores mecánicos modernos, como sucede en el «Citromat», en que la pulpa formada por las celdillas del zumo se desgarran por la acción de unas púas de acero inoxidable, o el superextractor de la «Food Machinery Corp.», que obtiene al mismo tiempo el zumo y la esencia.

Una vez efectuada la extracción, se somete el zumo a la operación de tamizado, mediante la que se separa de las semillas y pulpa gruesa o trozos de corteza que pueda contener. Los tamices, que deben estar contruidos de acero inoxidable, pueden ser también de distintos modelos, pudiéndose clasificar en vibratorios y giratorios o de tornillo. La operación siguiente consiste en efectuar la desaireación y la extracción del aceite esencial del zumo, cosa que se consigue sometiendo éste a acciones mecánicas, borboteo de vapor de agua y presiones reducidas. A continuación pasa el zumo a las cubas de homogeneización y mezclado, donde a veces se le añade azúcar. Después de pasar por las expresadas cubas, ya se puede envasar el zumo en barriles, en los que se garantiza su conservación con gas sulfuroso o benzoato sódico. Si el envasado se ha de hacer en latas, entonces hay

que someter al zumo a la pasteurización rápida para que queden inactivados los gérmenes que pudiesen provocar fermentaciones espontáneas o alteraciones biológicas del producto.

DERIVADOS DE LOS ZUMOS NATURALES.—*Jarabes y bebidas refrescantes.*—Existen una porción de industrias en cada país que, tomando como base los zumos de los agrios, se dedican a la elaboración de jarabes y de productos que hayan de servir de base para la obtención de bebidas refrescantes, tales como naranjadas, limonadas, etc., que ordinariamente se sirven más tarde al público en botellines individuales con nombres registrados. La composición de estos jarabes es principalmente zumo de agrios, azúcar, ácido cítrico o tartárico, sustancias aromáticas y colores artificiales inofensivos, poseyendo cada empresa sus fórmulas particulares para los productos que elabora. Para el comercio de exportación se fabrican, también a base de zumos de agrios, ciertos productos, que son envasados en barriles de roble paraafinado y cuya conservación se asegura añadiendo pequeñas proporciones de anhídrido sulfuroso.

Vinagre.—Sometiéndolo los zumos de naranja y toronja a la fermentación acética en barriles de madera, se obtiene un vinagre de buena calidad, siendo mejor el procedente de zumo de naranja, ya que el de toronja no llega a tener la cantidad de ácido acético requerida. En Estados Unidos la venta al público del vinagre de toronja no está autorizada, a menos que los envases vayan rotulados apropiadamente. El vinagre de naranjas se envasa en recipientes de vidrio, que se esterilizan sumergiéndolos, después de llenos y durante veinte minutos, en agua hirviente, para prevenir cualquier deterioro en su calidad.

Vinos y jerinacs.—Al someter a la fermentación alcohólica en las debidas condiciones los zumos de naranja y toronja a los que previamente se les ha añadido cantidades apropiadas de azúcar, se fabrican vinos ordinarios y generosos, jerinacs y licores. Se consideran vinos ordinarios aquellos en que el contenido en alcohol no pasa del 13 por 100, y vinos generosos cuando éste varía entre 18 y 24 por 100. Para la elaboración de los jerinacs se parte de los espíritus destilados de agrios de 75 por 100 de alcohol, a los que se añade agua destilada hasta que la concentración en alcohol es del 50 por 100, efectuando después el envejecimiento en barriles de roble blanco. Añadiendo a los espíritus destilados de los agrios sustancias aromáticas y dándoles la concentración apropiada en alcohol y azúcar, se fabrican diversas clases de licores y cordiales, cuya conservación se lleva a cabo en recipientes de vidrio bien llenos.

Ácido cítrico y citrato cálcico.—Aunque todas las especies y va-

riedades de frutos agrios contienen, en mayor o menor proporción, determinada cantidad de ácidos orgánicos, entre los que predomina notablemente el cítrico, solamente aquellos que lo poseen en porcentajes superiores al 6 por 100, tales como los limones, limas y bergamotas, son aptos para la fabricación de dicho ácido.

En Italia, especialmente en Sicilia, se prepara ácido cítrico en escala industrial a partir de los limones descortezados y después prensados en aparatos rotatorios «Colin». En Calabria se fabrica citrato cálcico a partir del zumo de la bergamota. En Estados Unidos solamente se obtiene ácido cítrico a partir de los agrios en California, ya que es en este Estado donde únicamente hay cantidades suficientes de limones para efectuar esta operación en gran escala; también podría obtenerse este ácido en Florida a partir de las limas, pero el volumen reducido de esta cosecha no ofrece buenas perspectivas económicas.

Según el procedimiento seguido en California, el zumo de limón se pasa a través de una fina malla metálica para separar las materias en suspensión; en operaciones en gran escala lo mejor es fermentar el zumo en este momento, sin que sea necesaria una fermentación total. A continuación se trata con tierra de diatomeas a ebullición y se filtra en filtros-prensa. El filtrado se precipita con carbonato cálcico, y el precipitado de citrato cálcico que se forma se separa por decantación y se lava con agua caliente. Si lo que se quiere fabricar es citrato cálcico, después de la operación de lavado se escurre bien este producto y se le deseca con aire caliente, después de haberle extendido en capas delgadas sobre bandejas. Si se desea llegar hasta el ácido cítrico como producto final de la operación, se descompone el citrato cálcico con la cantidad exacta de ácido sulfúrico, se decanta la fase líquida y luego se evapora hasta unos 24° Baumé, en una primera fase, y hasta 37° Bé., en una segunda, a más baja temperatura. Después este líquido concentrado se filtra en caliente y, más tarde, se le lleva a unos cristalizadores, donde los cristales de ácido cítrico se separarán por enfriamiento. Si se desea obtener ácido cítrico puro, se disuelven en agua los cristales obtenidos, se precipita el líquido con cal y se repiten con el citrato separado las operaciones reseñadas hasta llegar a una nueva cristalización.

El procedimiento descrito o de SCHEELE es el clásico y el que todavía tienen en explotación las industrias italianas y americanas que toman a los limones como materia prima. Sin embargo, en la actualidad se está trabajando activamente sobre la aplicación de las técnicas de intercambio iónico a los zumos ácidos de las frutas, con vistas a la creación de un nuevo método de fabricación de dichos ácidos que mejore los rendimientos prácticos y económicos del método clásico.

ADAMS y HOLMES, en 1935 (10), descubrieron que ciertas resinas sintéticas, cuando se formulan y preparan correctamente, pueden funcionar con gran eficacia como cambiadores de cationes o aniones. Existen ya en el mercado dos tipos de tales cambiadores: uno de ellos está integrado por cambiadores carbonáceos y resinas que actúan sobre los cationes; el segundo lo integran ciertos absorbentes de los ácidos orgánicos. Haciendo pasar un zumo por un cambiador de iones apropiado se puede llegar a quitar de él hasta el 98 por 100 de las sales inorgánicas, así como eliminar en buena proporción las impurezas orgánicas, color y substancias coloidales. La aplicación de este principio ha sido la base de una patente norteamericana (11) en la que se tratan de purificar ciertas disoluciones concentradas en ácido cítrico conteniendo iones metálicos como impurezas.

En uno de los trabajos actualmente en marcha en el Departamento de Química Vegetal (12) se está estudiando la absorción por intercambio iónico de los componentes de los zumos de naranja y limón; aplicando esta técnica se han separado dos fracciones: una de ellas, constituida por el zumo desionizado, y la otra, por los ácidos presentes, fundamentalmente cítrico y málico, este último en pequeña proporción (fig. 2). En las experiencias llevadas a cabo se han utilizado varias resinas con vistas a hacer un estudio comparativo de su poder de adsorción: en primer lugar, frente a soluciones de ácido cítrico de distintas concentraciones, y más tarde, sobre zumos naturales. Las resinas utilizadas han sido Wofatit K y Zeo-Karb H, como cambiadoras de cationes, y Wofatit P, Wofatit M y De-Acidite, como cambiadoras de aniones. Se han pasado por las resinas zumos de distintas variedades de naranja y limón, haciéndose determinaciones cuantitativas de ácido cítrico, ácidos combinados, azúcares totales, azúcares reductores, sólidos totales, cenizas y vitamina C en los zumos naturales y en los afluentes. Particularmente con la De-Acidite se han hecho estudios de su influencia sobre los azúcares de los zumos, así como sobre la vitamina C. Se han recuperado el ácido cítrico adsorbido por las resinas, utilizando como eluyentes ácido sulfúrico de distintas concentraciones y soluciones de hidróxido sódico, obteniéndose en este último caso soluciones de citrato sódico, de las que, por precipitación con cal y tratamiento con ácido sulfúrico, se

(10) B. A. ADAMS y E. L. HOLMES.—«Adsorptive properties of synthetic resins»; *J. Soc. Chem. Ind.*, 54, 1-6T (1935).

(11) J. M. COLE.—«Manufacture of fruit acids», U. S. Patent núm. 2.253.061 (19 de agosto de 1941).

(12) J. M. VIGUERA, E. PRIMO y L. MIRALLES.—«Aplicación de las técnicas de intercambio iónico a los zumos de los agrios. (Trabajo pendiente de publicación.)

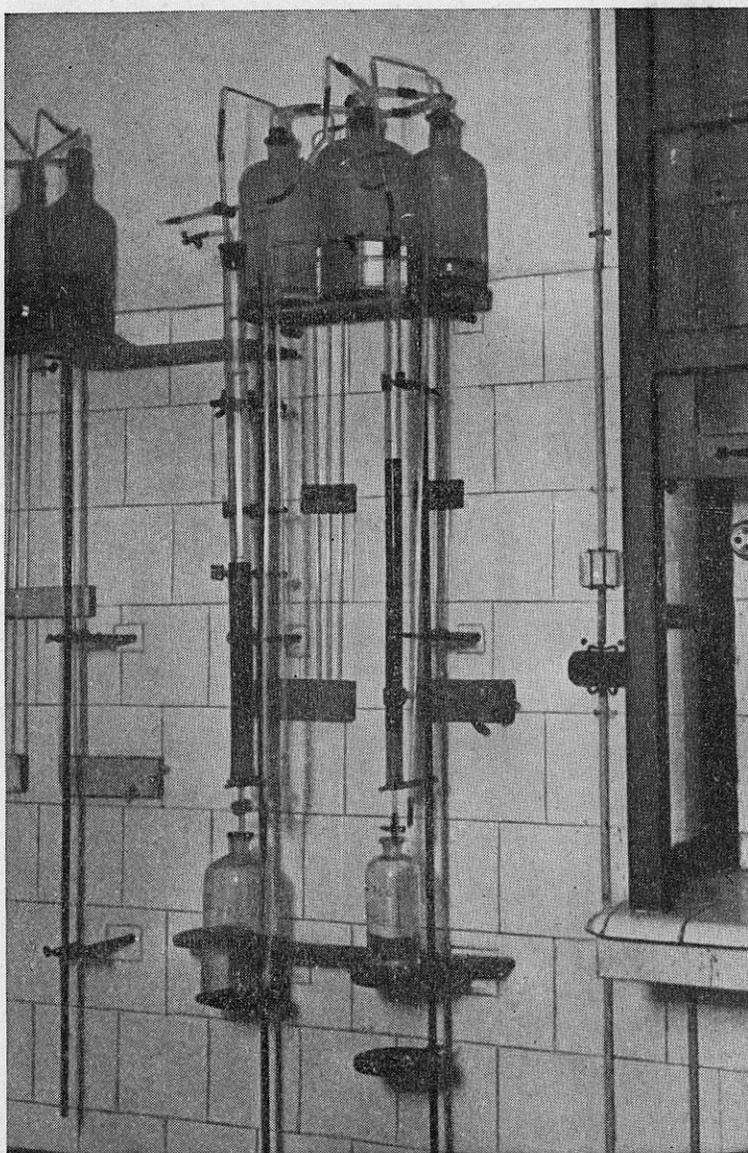


Fig. 2. - Aparato para el estudio experimental de la desionización de zumos

ha obtenido el ácido cítrico. La determinación del ácido sulfúrico, presente en el cítrico cristalizado, tanto en uno como en otro caso, da números que están dentro de las cantidades toleradas.

ZUMOS CONCENTRADOS.—En un artículo publicado en la revista francesa *Fruits d'outre mer*, ROYO IRANZO trata con detalle los procedimientos que la industria moderna sigue para la fabricación y conservación de los zumos de naranja concentrados (13).

Los zumos de agrios concentrados, como consecuencia de la reducción que en su peso y volumen se ha efectuado, llevan consigo una notable economía sobre los zumos naturales en lo concerniente a los gastos ocasionados por el transporte y el almacenaje.

Se utilizan zumos naturales filtrados, desaireados y pasteurizados rápidamente. La concentración se hace, en la mayor parte de los casos, mediante evaporación a presión reducida hasta que el producto alcanza una concentración de unos 60-70 grados Brix. Cuanto menor sea la temperatura y más baja la presión empleada, mejores serán las cualidades del producto obtenido. Algunos fabricantes pasteurizan los concentrados, siendo éstos a continuación envasados en recipientes de hojalata y cerrados al vacío o en atmósfera inerte, manteniendo la temperatura durante el almacenaje entre 4 y 7° C.

Un segundo método de concentrar los zumos de los agrios consiste en refrigerar a éstos hasta que se forman cristales de hielo, que se separan por centrifugación. Estas operaciones de congelación y centrifugación se repiten dos o más veces y, cuando el concentrado obtenido alcanza los 45° Brix, se da por terminado el producto. Actualmente funciona en Florida una instalación comercial de concentración de zumos de agrios por congelación; en Gandía (España) existe igualmente otra fábrica que elabora con éxito zumo de naranja concentrado por la acción del frío.

Finalmente, existe otro procedimiento de preparar concentrados de agrios en los que el agua se separa utilizando muy alto vacío y muy baja temperatura, ajustando la concentración a 40° Brix, efectuando una refrigeración muy rápida, envasando inmediatamente y conservando el producto a —18° C. El concentrado obtenido y conservado de esta manera es un producto prácticamente perfecto, ya que se puede almacenar incluso durante años sin que el zumo sencillo, reconstruido añadiéndole agua, presente diferencia de sabor apreciable con el zumo fresco.

La concentración por congelación presenta la ventaja de que en

(13) J. ROYO IRANZO.—«Les jus d'orange concentrés»: *Fruits d'outre mer*. Vol. V, número 5, 181 (1950), y vol. V, núm. 6, 214 (1950).

el producto concentrado no ha habido pérdidas de aroma volátil ni destrucción de la vitamina C. Sin embargo, es difícil por este método pasar de concentraciones del 50 por 100 en sólidos, y, según ha demostrado MORRIS (14), si se quiere almacenar durante largos períodos sin añadir antifermentos químicos, se requiere una temperatura de 20° bajo cero.

Aunque el ácido ascórbico es poco afectado por la concentración en el vacío si ésta se lleva a cabo a temperaturas poco elevadas, el mayor inconveniente de este procedimiento es la pérdida de aroma volátil. Aunque se han hecho muchos intentos para separar este aroma y reincorporarlo al zumo después de la concentración, no se ha conseguido obtener el éxito apetecido. El procedimiento generalmente seguido consiste en llevar la concentración hasta un 60 por 100 de sólidos y después diluir con zumo fresco natural hasta que el producto final tenga un 40-45 por 100 de materia seca.

CURL y sus colaboradores (15) han realizado interesantes estudios sobre los cambios que experimentan los zumos de agrios concentrados durante el almacenaje y creen que éstos se pueden conservar bastante bien durante un año a una temperatura de 4° C., sin que se alteren gran cosa; a temperaturas superiores a 26° C. se produce formación de gases, pardeamiento y alteraciones en el sabor, y la pérdida de ácido ascórbico es rápida; estos técnicos recomiendan la pasteurización del producto cuando no es posible almacenarlo a bajas temperaturas, ya que ello evitará la fermentación con desprendimiento de gases, aunque no prevendrá la alteración del sabor, pérdida de vitamina C y pardeamiento. Los gases que se forman entre 26° y 35° C. pueden ser debidos a fermentaciones o a descomposiciones químicas; a 50° C. los microorganismos desaparecen y la formación de gases se debe solamente a acciones químicas. Posteriormente, CURL (16) ha estudiado los efectos producidos sobre los concentrados por la temperatura de almacenaje y el grado de concentración, y afirma que la temperatura no debe pasar nunca de 15° C. y que la necesidad de bajas temperaturas de almacenaje aumenta con el grado de concentración.

Finalmente, HEID y BEISEL (17) han descrito la elaboración del zumo concentrado de naranja refrigerado rápidamente, utilizando un

(14) T. N. MORRIS.—*Chem. and Ind.*, 56, 615 (1937)

(15) A. L. CURL, E. L. MOORE, E. WIEDERHOLD y M. K. VELDHUIS.—*Fruit. Prod. Jour.*, 26, 101-109, 121 (1947).

(16) A. L. CURL.—*The Canner*. Sept. 1947.

(17) J. L. HEID y C. G. BEISEL.—*Food Ind.*, 20, 516 (1948).

nuevo aparato de concentración al vacío que aprovecha un ingenioso intercambio de calor.

ZUMOS DE NARANJA Y LIMÓN EN POLVO.—También en los artículos de la *Revista de Ciencia Aplicada* publicados por el personal técnico del Departamento de Química Vegetal se hace referencia a esta modalidad de zumos deshidratados:

Mediante aplicación de las técnicas de alto vacío y pulverización o extensión del zumo en lámina delgada se produce zumo de naranja en polvo en Florida y zumo de limón en polvo en California. También se han realizado, en el Instituto de Tecnología de Massachusetts ensayos de aplicación de estas técnicas a la desecación de zumos de agrios. Otra de las técnicas utilizadas consiste en colocar el zumo concentrado bajo la acción de un vacío suficiente para congelar el producto; aplicando el calor necesario, el hielo formado se sublima y, continuando este proceso, se llega finalmente a la desecación casi completa del zumo. La característica fundamental del polvo obtenido por los procedimientos expuestos es su gran poder higroscópico, siendo muy difícil e ineficaz el tratar de quitar el agua en su totalidad, obteniéndose industrialmente productos con el 1 por 100 de humedad, los cuales se mezclan con glucosa o azúcar de maíz y se envasan en el vacío para hacer posible su conservación. Estos zumos desecados se disuelven fácilmente en agua, dando zumos reconstruidos de bastante buena calidad.

ESENCIAS.—Existen algunas especies de agrios en los que la esencia es el único producto fundamental; tal sucede, sobre todo, con la bergamota (*Citrus bergamia*) y, en menor escala, con el limón. Sin embargo, en los países citricolas de la zona del Mediterráneo, siempre es la esencia uno de los productos principales de su industrialización. En California también se le concede bastante importancia; pero en Florida está considerada como subproducto, y, en muchos casos, no se presta apenas atención a su recuperación. Esta diferencia en la importancia que se asigna a la extracción de los aceites esenciales depende, sobre todo, de las características particulares de la corteza de las distintas variedades de agrios cultivadas.

Los métodos seguidos para la extracción de las esencias pueden clasificarse en manuales y mecánicos. Los procedimientos manuales, todavía en uso en los países mediterráneos, son los de la «esponja», «escudilla» y «prensado a mano». En el primero y en el último se utilizan las cortezas después de haberlas separado del resto del fruto. En el sistema de la «escudilla» se efectúa un raspado del fruto entero. Todos estos procedimientos son costosos por la gran cantidad de mano de obra que hay que emplear en ellos.

Para efectuar la extracción mecánica de la esencia de los agrios se han ideado multitud de máquinas en Italia, España y Estados Unidos. Estas máquinas se pueden asociar en dos grupos: aquellas que realizan la extracción del fruto entero y las que toman como materia prima las cortezas separadas del resto del fruto. Al primer grupo pertenecen las máquinas italianas «Avena», «Speciale», la española «de estilete», la israelita «Jaf-Ora», el extractor norteamericano de tambor y el superextractor de la «Food Machinery Corporation». Están incluidas en el segundo grupo las «sfumatrici» italianas de los modelos «Speciale» y «Ramini» y la «Pipkin» norteamericana.

En todas las operaciones de extracción, la esencia sale acompañada de una cierta cantidad de agua y materia sólida; para separarla de estas impurezas se aplican, según los casos, distintos procesos técnicos, a saber: presión, centrifugación, decantación, absorción y destilación. La esencia de mejor calidad es la obtenida por los procedimientos de la «esponja» y del «estilete», si bien el mercado europeo tiene bastante demanda para las «esencias oscuras de presión».

En algunas fábricas de Florida, la esencia se recupera en las instalaciones de subproductos para pienso, mediante destilación parcial de los líquidos residuales destinados a la elaboración de melazas. Todas las esencias en las que se aplica un proceso de destilación son de calidad muy inferior, dependiendo su valor del precio del limoneno en el mercado en ese momento.

Gran importancia tiene, por otra parte, la preparación de esencias desterpenadas, llamadas también concentradas, en las que el limoneno se separa de los componentes aromáticos oxigenados mediante destilación fraccionada en el vacío o disolución parcial en alcohol de distintas concentraciones. El mercado consume grandes cantidades de estas esencias desterpenadas para ser destinadas a aromatizar bebidas de todas clases, confituras, pastas, etc., así como para la preparación de perfumes y productos farmacéuticos.

La atención principal de la investigación con respecto al subproducto de la desterpenación de las esencias, se orienta a buscar usos industriales para el limoneno, así como nuevos empleos para las fracciones de más elevado punto de ebullición. Trabajando, pues, sobre este problema (18) hemos procedido a efectuar la desterpenación de la esencia de naranja mediante destilación fraccionada al vacío y a presión constante (fig. 3), utilizando para esto último un manostato ideado por CARIDAD Y PRIMO (19). Ya destilada la esencia, se han reuni-

(18) J. M. VIGUERA, E. PRIMO y J. L. GÓMEZ FABRA.—«Separación de los componentes de la esencia de naranja. (Trabajo pendiente de publicación.)»

(19) A. CARIDAD y E. PRIMO.—«Manostato de mercurio montado con material de uso ordinario en el laboratorio»: *Anal. Soc. Esp. Fis. y Quím.*, 5, 580 (1948).

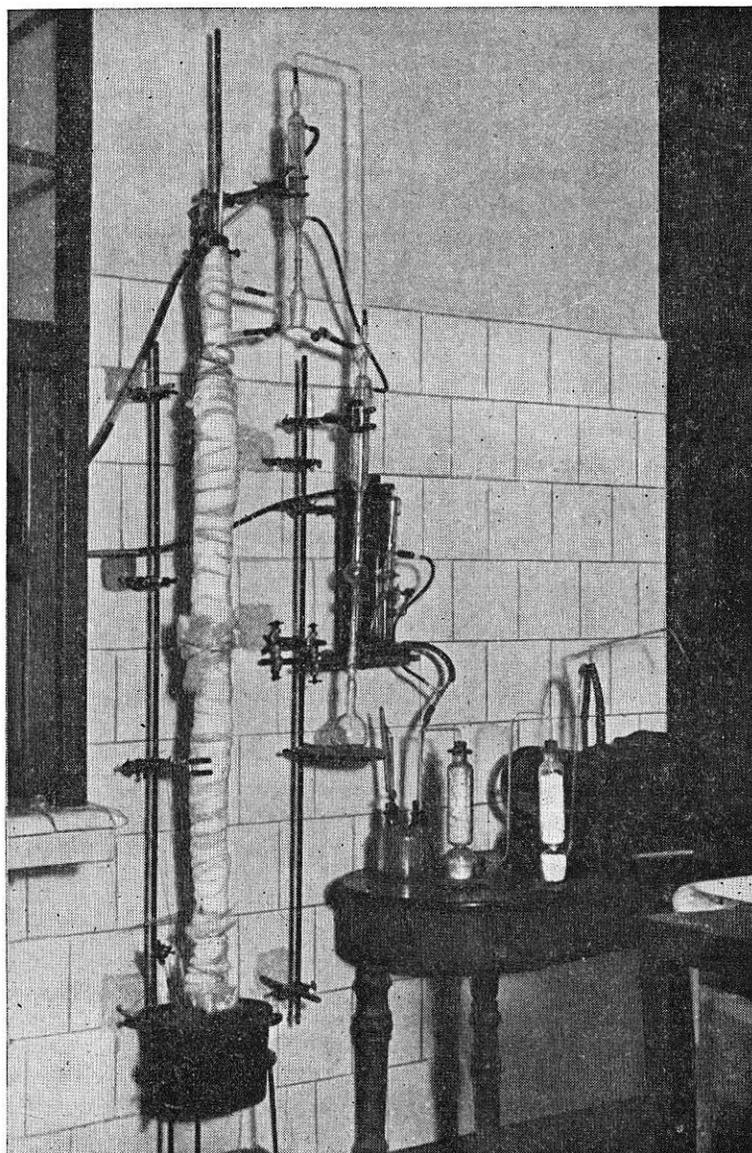


Fig. 3. - Aparato para el estudio del fraccionamiento de las esencias de agrios

do las colas, determinando el contenido aldehídico de las mismas expresado en citronelal y destilando de nuevo ambas fracciones. Una vez terminada esta operación, se han repetido las determinaciones de los aldehídos. Con el fin de controlar todas las destilaciones se han analizado todas las fracciones obtenidas, así como también la esencia en bruto. Las determinaciones que ordinariamente se han realizado son las de aldehído, índice de acetilación, alcoholes, índice de refracción, densidad y poder rotatorio.

También estamos llevando a cabo en nuestro laboratorio (20) otros trabajos encaminados a revalorizar los subproductos de los aceites esenciales, como lo son, por ejemplo, la cloración de la fracción de cabezas de la destilación fraccionada de la esencia de naranja, con vistas a la obtención de productos de fácil colocación en el mercado (insecticidas, etc.).

Finalmente, y como nueva aportación de la Química Analítica a las esencias de los agrios, podemos citar el trabajo en el que BURDICK y ALLEN (21) han dado a conocer un método turbidimétrico de estimación de las mismas, que usa una pequeña muestra y proporciona una determinación adecuada del contenido en aceite esencial, empleándose en la operación apenas unos ocho minutos.

SUBPRODUCTO BRUTO.—De los frutos que entran en las fábricas de zumos, un 57 por 100 en peso aproximadamente queda en forma de subproducto, integrado por corteza, piel, pulpa y semillas. A este conjunto se unen aquellos frutos que, por estar podridos o aplastados, fueron separados de los que estaban sanos cuando se hizo la selección de estos últimos. La unión de todo ello constituye el «subproducto bruto» de la industria cítrica. ROYO IRANZO (8 loc. cit.) ha expuesto con detalle los pasos que la industria moderna de los agrios sigue para llegar a un aprovechamiento integral de dicho subproducto.

De este residuo bruto se puede obtener un gran número de productos, tales como aceites esenciales fijos y volátiles, ceras, resinas, pectina, celulosa, glucósidos, vitaminas, azúcares, piensos, abonos, jarabes, levaduras, alcohol, combustibles, plásticos, ácidos acético, cítrico y málico, etc. La preparación de algunos de estos productos, por ejemplo, pectina, esencias o glucósidos, no consume por completo el subproducto de los agrios, y el residuo que queda después de haber extraído aquellas substancias se puede, a su vez, transformar en un abono orgánico de positivo valor, bien por fermentación aeróbica o

(20) J. M. VIGUERA, J. ROYO IRANZO y J. LÓPEZ FERNÁNDEZ.—«Cloración de la fracción terpénica de la esencia de naranja». (Trabajo en curso pendiente de publicación.)

(21) E. M. BURDICK y J. S. ALLEN.—*Anal. Chem.*, 20, 539 (1948).

anaeróbica, bien por tratamiento químico. El proceso de mayor volumen que hoy se sigue para aprovechar completamente el subproducto de que tratamos consiste en la fabricación de piensos y melazas, con recuperación del aceite esencial.

FABRICACIÓN DEL PIENSO SÓLIDO DE AGRIOS.—Se utiliza para la elaboración de este producto el residuo de las fábricas de zumo, tal como sale de ellas o después de haber extraído la esencia por cualquiera de los métodos que actúan sobre las cortezas desprendidas del fruto.

El residuo en cuestión se tritura en molinos de martillos, y a la pasta resultante se le añade cal en polvo o en forma de lechada hasta una proporción del 0'5 al 1 por 100, y después se mezcla muy bien mediante la acción de agitadores de palas, durante unos quince minutos. La cal reacciona con el subproducto de agrios, neutralizando los ácidos de éste, especialmente el cítrico, que es el que más abunda, y aumentando el pH desde 4 hasta 6. Con ello se consigue evitar la acción corrosiva que la masa ejercería sobre la maquinaria; por otra parte, la cal reacciona con los constituyentes pécticos, precipitándolos, y, como consecuencia de ello, disminuye la gomosidad del producto, impidiendo que éste se pegue a las superficies calientes de la maquinaria durante la desecación y facilitando las operaciones de prensado o escurrido. Parece ser que el pH óptimo que se debe alcanzar después de la reacción con la cal, es el de 5'8, y la adición del álcali para conseguir dicho grado de acidez es un problema de difícil regulación, debido a las variaciones que en su contenido en ácido experimenta el subproducto tratado. Cuando la operación se ha completado, la masa cambia de color, y ha de ser la experiencia del operario quien ha de regular los detalles de la operación para que sean alcanzados los resultados apetecidos.

Después que se ha llevado a cabo la reacción con la cal, el producto resultante presenta un contenido aproximado de humedad del 82 por 100. Este contenido en agua puede ser disminuído hasta un 72 por 100 mediante una operación de prensado, o hasta un 80'75 por 100 mediante escurrido de la masa.

Como la operación siguiente en el proceso de elaboración del pienso sólido de agrios ha de consistir en la desecación del residuo sólido, hasta que el producto resultante tenga aproximadamente un 7 por 100 de humedad, parece oportuno hacer un estudio comparativo de cómo se presentaría esta última operación en los casos en que la materia que se ha de desecar fuese producto original, prensado o escurrido. Es natural que las condiciones en que se ha de hacer la desecación variarán según se trate de una clase de producto o de otra, y así, si se deseca producto original, la cantidad de calorías necesaria será no-

tablemente superior a cuando se parte de producto prensado. Por otra parte, el producto desecado habrá de tener características distintas en uno y otro caso, ya que la composición química de la materia sólida prensada difiere mucho de la del líquido de prensado, siendo éste mucho más rico en azúcares, y aquél en proteínas, fibra cruda, pentosanas y pectina. Por tanto, la composición del producto resultante será distinta en cada uno de los casos, y sus propiedades también; así, en Florida, donde el clima es muy húmedo, será conveniente efectuar la operación de prensado, pues si se deseca el producto original sin prensar se obtiene un pienso de color más oscuro, de mayor densidad, más apelmazado y expuesto al desarrollo espontáneo de mohos. En Texas, por el contrario, se aplica la operación de escurrido, ya que no importa gran cosa el ahorro de combustible, que allí es barato, y que, por otra parte, se ve compensado por el hecho de no tener que efectuar gastos para la adquisición de las correspondientes prensas.

Para llevar a cabo la operación de prensado se utilizan en Florida tres tipos de prensa, que, según la empresa que las construye, reciben los nombres de «Louisville», «Davenport» y «Zenith». También se pueden emplear prensas de tornillo. De la operación de prensado resultan el «líquido de prensado» y la «torta», que posee un 72 por 100 de humedad y ha de servir de base a la fabricación del pienso sólido mediante la oportuna desecación.

La deshidratación del producto prensado puede realizarse de distintas maneras, a saber:

- a) Efectuando la desecación en todo el proceso a fuego directo.
- b) Mediante sistema combinado de fuego directo y vapor.
- c) Utilizando en toda la operación únicamente el vapor; y
- d) Con el sistema «Vim Sun».

En el sistema en que se aplica únicamente el fuego directo se utilizan deshidratadores cilíndricos rotatorios, de 2'60 m. de diámetro y 19'5 m. de longitud. Se emplea aceite combustible del número 5, que se quema en un horno adyacente a los deshidratadores y que comunica al producto que se ha de desecar una temperatura de 130° C. en los primeros metros de su recorrido. El pienso obtenido tiene un 8 por 100 de humedad.

El sistema combinado de fuego directo y vapor consta de tres deshidratadores cilíndricos rotatorios: los dos primeros, calentados a fuego directo, y el tercero, por vapor. Los secadores a fuego directo tienen una longitud de 15 m., y un diámetro de 2'25 m.; de éstos sale el producto con un 40 por 100 de humedad y a una temperatura de 110° C., pasando después al deshidratador de vapor, de 18 m. de

largo por 2'25 m. de diámetro, en el que se aplica una temperatura de 85° C. El pienso desecado que así se obtiene posee del 7 al 8 por 100 de humedad y tiene mejor presentación y color más claro que el fabricado con fuego directo únicamente. El coste de la operación de desecación en este procedimiento es algo más elevado que en el anterior, y la composición química del pienso es casi la misma.

En el proceso que utiliza solamente vapor se emplean instalaciones de cuatro cilindros rotatorios, de los que cada uno de ellos tiene una longitud de 18 m., y un diámetro de 2'25 m. Sólo se emplea este sistema cuando se puede obtener a muy bajo coste el vapor o cuando éste se puede aprovechar de otra instalación en la que fuese difícil la recuperación del calor por otro procedimiento.

El sistema «Vim Sun», implantado recientemente en Florida, difiere notablemente de los anteriores. Su mayor ventaja consiste en que su instalación completa ocupa una superficie bastante más reducida que los otros sistemas de deshidratación. Su coste de adquisición y mantenimiento es también más reducido. El deshidratador «Vim Sun» consiste en un cilindro fijo de 7'50 m. de largo, en cuyo interior giran otros dos cilindros concéntricos al cuerpo exterior. El producto pasa por los tres cilindros, haciendo un recorrido total de 21 m. Se emplea como combustible aceite Bunker C, el cual es lanzado en plena combustión y con abundante aire desde el quemador acoplado al sistema de desecación, a una velocidad de 70 Km. por hora. El aire caliente empuja el producto en los distintos cuerpos de la instalación, a medida que se va secando; las partículas pequeñas, que se secan más rápidamente, son arrastradas y extraídas antes que las mayores. El pienso que se obtiene es bastante uniforme y posee un 9 por 100 de humedad.

El pienso, tal como sale de los deshidratadores, se envasa en sacos de 45 Kg., y con ello, queda ya listo para pasar al almacén o ser expedido a los lugares donde se haya de consumir.

En la tabla III se expresa el promedio de la composición del pienso obtenido a partir de toronjas solamente, según PULLEY y von LOESECKE (22), y del de naranjas y toronjas mezcladas, según el trabajo de NOLTE, von LOESECKE y PULLEY (23).

(22) G. N. PULLEY y H. W. von LOESECKE.—*Food Ind.*, Junio 1940.

(23) A. J. NOLTE, H. W. von LOESECKE y G. N. PULLEY.—*Ind. Eng. Chem.*, 34, 670 (1942).

TABLA III

Promedio de las composiciones de los piensos de agrios de Florida

Constituyente	Pienso de to- ronjas sola- mente. %	Pienso de una mezcla de na- ranjas y to- ronjas. %
Humedad	7'54	7'30
Sólidos totales	92'46	92'70
Cenizas	6'50	6'61
Proteína (N × 6'25)	7'04	7'05
Grasa cruda	5'93	5'35
Fibra cruda	15'28	14'52
Pentosanas	15'57	16'10
Azúcares no reductores	9'95	7'58
Azúcares reductores	3'06	2'68
Azúcares totales	13'01	10'26
Pectina	19'70	15'80
Naranja	1'64	1'54
Cloruros sódico y potásico	1'94	2'05
Silice	0'25	0'26
Oxidos de aluminio y hierro ...	2'10	1'40
Magnesio	0'37	0'67
Calcio	1'77	1'68
Fosfatos (P ₂ O ₅)	0'28	0'33
Azufre	0'11	0'13
Cloruros (Cl ₂)	0'05	0'04

De la composición expuesta en la tabla III para el pienso de agrios se deduce que éste puede ser considerado como un alimento excelente desde el punto de vista nutritivo, dada su elevada riqueza en hidratos de carbono y sustancias pécticas y su contenido apreciable en proteína y grasa. Este pienso se destina principalmente al ganado vacuno, si bien da magníficos resultados siempre que con él se alimentan animales productores de leche, ya que la producción láctea de éstos se ve con ello estimulada. Por otra parte, las vacas comen el pienso de agrios, incluso después de haber ingerido su ración usual de alimentos, cosa que demuestra lo agradable y sabroso que a ellas les resulta.

COPELAND y SHEPHARDSON (24), en Texas, han estudiado con detalle los efectos nutritivos del pienso de agrios sobre el ganado vacuno; realizaron cinco experiencias con vacas lactantes, comparando dos clases de raciones: la primera de ellas, constituida por un 50 por 100 de pienso de agrios y el otro 50 por 100 de mazorcas de maíz sin descascarar, y la segunda, compuesta por partes iguales de maíz molido y mazorcas de este cereal sin descascarar. Los resultados acerca de la producción de leche y cambios en el peso de los animales mostraron una ligerísima diferencia a favor de la ración con el 50 por 100 de maíz molido. Cuando el tiempo es muy caluroso, el pienso de agrios ejerce una acción estimulante en el apetito del ganado, propiedad de indudable valor económico. El pienso de agrios, administrado a las vacas convenientemente, no comunica a la leche sabores extraños de ninguna clase, e incluso, cuando se alimenta a estos animales con grandes cantidades de este producto, no produce sobre sus organismos efectos laxantes pronunciados.

Como consecuencia de la importancia que en la economía española representa la producción de piensos, desde hace bastantes años se vienen aprovechando en este sentido en nuestro país los residuos de las fábricas de derivados de los agrios, así como los frutos helados o podridos. El procedimiento seguido consiste en extender el subproducto bruto en grandes eras o «secaderos», en donde va perdiendo poco a poco la humedad por la acción del sol. Este sistema tan primitivo, todavía en uso en bastante extensión, proporciona un pienso de olor desagradable, con gran cantidad de mohos y suciedad y con una proporción muy variable de humedad. Afortunadamente ya existen en Carcagente y Gandía dos grandes fábricas que elaboran pienso seco de naranja por el método científico arriba descrito.

Con objeto de establecer una comparación entre las cualidades y propiedades de los distintos piensos que se pueden obtener a partir de los agrios, estamos actualmente realizando un trabajo (25) que tiene por objeto el estudio de la composición química de toda clase de piensos de agrios que se fabrican o que en su día puedan fabricarse en España, tanto si proceden de naranja como si la materia prima está integrada por toronjas o limones y cualquiera que sea el método de elaboración empleado. En las muestras seleccionadas se están determinando aquellos componentes que puedan contribuir a darles valor en cuanto se refiere a su empleo en la alimentación del ganado.

(24) O. C. COPELAND y C. N. SHEPHARDSON.—*Texas Agr. Exp. Sta. Bull.*, 658 (1944).

(25) J. M. VIGUERA, J. ROYO IRANZO y J. GARCÍA SANJUÁN.—«Estudio químico de los piensos de agrios que se fabrican actualmente o que pueden fabricarse en España». (Trabajo en curso pendiente de publicación.)

LÍQUIDO DE PRENSADO.—Desde el momento en que la industria cítrica comenzó a adquirir gran desarrollo en Florida, con la implantación de las primeras fábricas de zumo de naranja y toronja, se presentó el problema de ver donde se echaban los residuos sólidos y líquidos de esta industria, que cada vez se producían en mayores cantidades y que, por tanto, a medida que el tiempo pasaba, su evacuación había de hacerse más difícil, sin que las condiciones sanitarias de la comarca en cuestión se viesen seriamente amenazadas.

La fabricación del pienso de agrios, ya descrita, vino a resolver en parte el problema apuntado, al mismo tiempo que daba lugar a la creación de una poderosa industria de subproductos que incluso llegaba a conceder a los residuos de las citadas fábricas un positivo valor económico. Ahora bien, si recordamos que entre las operaciones de la fabricación del pienso existe la de prensado del subproducto bruto después de triturado y mezclado con cal, el problema de la evacuación de residuos subsistiría para los líquidos de prensado, a menos que se diese a éstos un destino apropiado basado en su composición química.

La resolución del problema de la evacuación del líquido de prensado ha dado lugar en Florida a interesantes comunicaciones técnicas y trabajos de investigación, entre los que cabe citar los de von LOESECHE y sus colaboradores (26), INGOLS (27) y McNARY (28). Se han intentado verter dichos líquidos en los lagos, trasladarlos en camiones a lugares alejados y desiertos, recogerlos en charcas especiales o en pozos de desagüe, hacerlos pasar por filtros de arena, tratarlos con cloro, materias nutritivas nitrogenadas u otras substancias o verterlos en las bahías. Ninguno de estos procedimientos significó una solución al problema, unas veces por ser impracticable, otras por ser demasiado caro y otras, en fin, por ser un peligro para la sanidad de las zonas pobladas próximas.

Otra de las soluciones que se ha pretendido dar a la evacuación de los expresados líquidos residuales ha sido el descargarlos en las cosechas de agrios. Este procedimiento ha dado resultados muy distintos, según se haya tratado de suelos ácidos (Florida) o alcalinos (Texas). Por lo menos en dos ocasiones, en Florida, se echó el líquido de prensado en los terrenos empleados para el cultivo de los agrios, en una de ellas por casualidad, y en la otra, a petición del interesado. En ambos casos el resultado fué que los árboles se quedaron sin hojas

(26) H. W. von LOESECHE, G. N. PULLEY, A. J. NOLTE y H. E. GORELINE.—*Sewage Works Jour.*, XIII, 1. Enero 1941.

(27) R. S. INGOLS.—*Sewage Works Jour.*, XVII, 2, 320 (1945).

(28) R. R. McNARY.—*Ind. Eng. Chem.*, 39, 625 (1947).

y tuvieron que ser reemplazados. Según la explicación dada por el doctor A. F. CAMP, la muerte de los árboles se debió a la falta de oxígeno en la parte de terreno en que se encuentran las raíces, ya que el líquido de prensado, por su gran demanda en oxígeno, puede privar al suelo de este elemento alrededor de las porciones de raíz portadoras de los pelos absorbentes y, al morir éstas por asfixia, los pelos no pueden suministrar a las hojas la humedad necesaria y, como consecuencia de ello, se desprenden al poco tiempo del árbol. En Texas el problema de la evacuación de los residuos de las fábricas de zumos de agrios se presenta de muy diversa manera, ya que, por el elevado contenido en cal de los suelos del Valle del Río Grande, pueden ser suministrados aquéllos a las cosechas y servir a éstas como abono.

Como se ha descrito, en cuantos procedimientos se han intentado en Florida para la evacuación de los líquidos de prensado se han encontrado serios inconvenientes para que esta labor se pudiese llevar a cabo en las condiciones apetecidas. Sin embargo, hasta ahora sólo se han expuesto procedimientos para hacer desaparecer los citados residuos sin preocuparse lo más mínimo de aprovechar lo que de útil pueda haber en su composición química. Ahora bien, si se tiene en cuenta que aproximadamente un 10 por 100 de estos líquidos está integrado por substancias sólidas, de las que una gran mayoría son azúcares u otras materias nutritivas, no podían faltar trabajos de investigación en los que se tratara de aprovechar estas substancias o sus propiedades, para elaborar productos que tuvieran un positivo valor en el mercado. En efecto, estos trabajos han tenido lugar y los resultados de los mismos han sido la fabricación de levadura alimenticia, alcohol industrial y melazas.

LEVADURA ALIMENTICIA.—Ya en el año 1942 se calculaba que en el líquido de prensado que en Florida se desechaba, procedente de las fábricas de pienso de agrios, había una riqueza en materias nutritivas tan digna de tener en cuenta como la que representaban 16.000.000 de kilogramos de azúcares, 1.150.000 Kg. de proteína y 1.750.000 Kg. de pectina. Fué entonces cuando NOLTE, von LOESECKE y PULLEY (23 loc. cit.) pensaron que, si bien era difícil recuperar estas substancias como tales, quizás fuese posible utilizarlas indirectamente para la producción de otras materias de importancia industrial, y así, el contenido en azúcar del líquido de prensado podía ser sometido a la fermentación con microorganismos apropiados para producir alcohol industrial, levadura alimenticia o ácidos láctico o butírico. Ni la fabricación de levadura ni la de alcohol resuelven totalmente el problema, pero los residuos que resultan de estos procesos tienen una demanda en oxígeno biológico mucho más baja que los líquidos de prensado, siendo, por tanto, mucho más fácil su evacuación.

Después de los trabajos preliminares ya apuntados (23 loc. cit.), fueron VELDHUIS y GORDON (29) los que en la «U. S. Citrus Products Station», de Winter Haven (Florida), efectuaron el estudio de la obtención de levadura-pienso a partir de los líquidos de prensado, en una pequeña fábrica de ensayo, y más tarde en las instalaciones «Doctor Phillips», en Orlando (Florida), en una gran fábrica piloto situada en un edificio adyacente a la fábrica de zumos y piensos de agrios de dicha empresa. Según el procedimiento seguido por dichos investigadores, el líquido de prensado, convenientemente tamizado, se lleva a unos tanques, en los que se mantiene a una temperatura de 60° C. para evitar la fermentación y, por tanto, la destrucción de los azúcares. Después los líquidos pasan a través de un pasteurizador, donde se someten a una temperatura de 93° C. para destruir microorganismos, y posteriormente se enfrían hasta la temperatura ambiente. Con ello el líquido ya puede pasar a los propagadores, a los que se hacen llegar al mismo tiempo las materias nutritivas que han de suministrar el nitrógeno y el fósforo, siendo el sulfato amónico y el fosfato trisódico los más apropiados para cumplir esta misión. Mediante inoculación de aire se mantiene la mezcla en constante agitación, cuidando al mismo tiempo de que la temperatura no sobrepase los 36° C. En los propagadores, la levadura suministrada «*Torula utilis*» se multiplica, utilizando para su crecimiento los hidratos de carbono y otras materias nutritivas. El proceso que se sigue es continuo y la levadura sale en suspensión de los propagadores, siendo conducida a un recipiente y de allí a una centrifuga continua, en la que se separa en forma de lodo; finalmente, se priva a éste de la humedad que contiene, en secadores de tambor calentados a vapor. Con el proceso descrito se utiliza el 95 por 100 de los azúcares disponibles, se destruye el 65 por 100 de la materia orgánica total y se reduce la demanda en oxígeno biológico en un 80 por 100. La levadura que se utiliza es rica en vitaminas B₁ (tiamina) y B₂ (riboflavina) y puede considerarse como una buena fuente de ergosterol.

ALCOHOL ETÍLICO.—Para la obtención de alcohol a partir del líquido de prensado, se siembra en éste la levadura apropiada, habiéndose llegado a utilizar cuatro razas distintas de la misma, y durante la fermentación se mantiene la temperatura entre 24° y 29° C. Para obtener buenos rendimientos es necesario concentrar los líquidos antes de la fermentación, hasta que contengan un 10-12 por 100 de azúcares. Mediante esta evaporación se separa al mismo tiempo el aceite esencial volátil, que podría interferir en la fermentación. De cada

(29) M. K. VELDHUIS y W. O. GORDON.—*Fla. Sta. Hort. Soc. Proc.*, 60, 32 (1947).

25 litros de líquido de prensado se puede obtener un litro de alcohol de 95°. Cuando el alcohol se ha destilado del líquido fermentado queda un residuo sin destilar, que contiene una gran proporción de materia orgánica, consistente en células de levadura muertas y sustancias que no fermentan. Aunque la demanda en oxígeno biológico de este residuo es mucho menor que la del líquido de prensado original, su evacuación puede también ocasionar molestias, por lo que se acostumbra a evaporar dicho residuo hasta sequedad y emplear el producto resultante como pienso.

Dada la importancia que para nuestro país puede significar la preparación de alcohol etílico a partir de los líquidos residuales de que nos ocupamos, hemos efectuado (30) una serie de experiencias encaminadas a estudiar las posibilidades de fabricación de dicho producto, utilizando como materia prima el líquido de prensado procedente de nuestras fábricas modernas de derivados de los agrios.

Con objeto de utilizar líquidos más transparentes, la substancia inicial se neutralizó con cal hasta un pH de 6-7 y se filtró en caliente con objeto de separar el citrato cálcico precipitado. Del líquido clarificado se tomó una porción, que se sembró con 1 por 100 de levadura de cerveza; al cabo de veinticuatro horas de efectuada la siembra se centrifugó el producto resultante; la materia sólida separada por centrifugación sirvió íntegramente para sembrar una nueva porción de líquido de prensado, que se tuvo en fermentación otras veinticuatro horas, se centrifugó, etc. Sucesivamente se fueron repitiendo estas operaciones durante veintidós días.

Antes de la fermentación se determinó en el líquido de prensado el tanto por ciento de azúcares totales y reductores, y después de la misma, el de azúcares residuales totales y reductores, así como el de alcohol, con lo que se pudo calcular fácilmente el consumo de dichos azúcares y el rendimiento de alcohol obtenido.

Los resultados obtenidos en este trabajo aconsejaron comprobar la confirmación de los mismos en una instalación piloto.

MELAZAS DE AGRÍOS.—De cuantas formas hay de aprovechar las substancias nutritivas existentes en el líquido de prensado, es la fabricación de melazas la que ha alcanzado verdadera importancia industrial hasta el presente. Mediante la fabricación de las aludidas melazas, todo lo que pueda haber de aprovechable en los líquidos de

(30) J. M. VIGUERA, B. LAFUENTE, J. COLOM y J. ROYO IRANZO.—«Fabricación de alcohol etílico a partir de la fermentación del líquido de prensado de la obtención del pienso de agrios». (Trabajo pendiente de publicación.)

prensado es utilizado, y ningún otro residuo secundario resulta de las operaciones que se llevan a cabo.

Las melazas de agrios son un jarabe de sabor dulce y amargo, debido este último a la naranjina que poseen, con un 70 al 77 por 100 de materia seca y color pardo más o menos oscuro. Para la obtención de las mismas se procede del modo como se explica a continuación (8 loc. cit.):

El líquido de prensado procedente de las fábricas de piensos de agrios se tamiza por unas mallas de acero inoxidable, de 60 orificios por pulgada cuadrada, y se conduce a los precalentadores. En estos aparatos se calientan los líquidos a 115° C. durante un corto tiempo, con lo que se matan los microorganismos que pudiesen dar lugar a fermentaciones perjudiciales; se expulsan los gases no condensables que provocarían la corrosión de los evaporadores, y se acelera la formación de reacciones químicas, que evitan el depósito de escamas de citrato cálcico en los tubos de los evaporadores y la formación de espuma o precipitación en el producto final. Durante el precalentamiento las escamas de citrato cálcico se depositan rápidamente sobre la superficie del precalentador; para quitar estas escamas se usa una disolución de hidróxido sódico al 6 por 100. Para disminuir la corrosión de la maquinaria es conveniente añadir al líquido de prensado cierta cantidad de sosa cáustica, con lo que el pH se elevará, pero hay que tener cuidado de que éste no pase del valor 7, pues entonces daría lugar a la obtención de productos de color oscuro y olor desagradable.

Después del precalentamiento los líquidos pasan a unos tanques de almacenamiento, donde permanecen en reposo a fin de que se depositen las materias en suspensión, que deberán separarse por decantación o centrifugación, con objeto de poder obtener así un jarabe más fluido y transparente. A continuación tiene lugar la fase más importante de la fabricación de las melazas en los evaporadores, los cuales pueden ser de dos, tres o cuatro efectos y recipiente terminal. En Florida se utilizan evaporadores «Goslin-Birmingham» y «Vim Sun». En Texas se sigue un procedimiento en el que el líquido tamizado se calienta en dos fases distintas con quemadores de aceite combustible sumergidos, con lo que en la primera de ellas se concentra hasta 15° Brix y tiene lugar una carbonatación; en la segunda fase se alcanza una concentración de 22° Brix, y se añade cal si el pH es demasiado bajo. Si hay un exceso de cal en el líquido, el quemador lo neutraliza inmediatamente, precipitándose carbonato cálcico y ajustándose automáticamente el pH a un valor aproximado de 6. Después de ser sometido a la acción del segundo quemador el líquido pasa a unos tanques, donde permanece en reposo unas horas para que se depositen las materias sólidas en suspensión, y a continuación

queda ya en condiciones para pasar a los evaporadores de efecto múltiple, en los que el proceso continúa de análoga manera a como sucede en los «Goslin-Birmingham». Las melazas resultantes poseen una concentración de 72-74° Brix.

Cuando en el proceso que se sigue en la industrialización no se ha extraído el aceite esencial antes de la fabricación del pienso, el líquido de prensado sale con un contenido en esencia del 0'3 por 100. Por el procedimiento «Goslin-Birmingham» se puede recuperar un 0'2 por 100 de esta esencia, condensando los vapores que salen de los precalentadores y los obtenidos en el primero y segundo efecto del evaporador múltiple y conduciendo el condensado a un tanque, en el que, por diferencia de densidad, se separa la esencia del resto del líquido. La esencia recuperada de esta manera es de baja calidad y su precio y consumo dependen de las necesidades que en el mercado haya de limoneno. Las melazas fabricadas se conservan en grandes tanques, que pueden ser de madera, acero u hormigón, no influyendo estos materiales en la composición del producto.

Los primeros estudios sobre la composición de las melazas de agrios fueron realizados por ROYO IRANZO y VELDHUIS (31) (32), en la «U. S. Citrus Products Station», de Winter Haven (Florida), y la correspondiente comunicación científica fué presentada en la reunión anual de la «Florida State Horticultural Society», que tuvo lugar en West Palm Beach (Florida) en octubre de 1948. Las muestras de melazas que se utilizaron en ese trabajo se tomaron de trece fábricas de derivados de agrios, y su materia prima estaba integrada en la mayoría de ellas por una mezcla de naranjas y toronjas. El promedio de la composición de estas melazas se expresa en la tabla IV.

(31) J. ROYO IRANZO y M. K. VELDHUIS.—«Composition of the Florida citrus molasses»: *Fla. Sta. Hort. Soc. Proc.*, 61 (1948).

(32) M. K. VELDHUIS y J. ROYO IRANZO.—«Composición de las melazas obtenidas en Florida (Estados Unidos) como subproducto de la industria de los agrios»: *Anal. Soc. Esp. Fis. y Quim.*, B, XLV, 1.597 (1949).

TABLA IV

Promedio de la composición de las melazas de agrios de Florida

Grados Brix	71'37
pH	4'68
Materia seca	70'43
Materia volátil	29'57
Azúcares totales	42'09
Azúcares reductores	22'44
Azúcares no reductores	19'65
Proteína	3'81
Pectina.....	1'07
Acidez total	0'64
Acidez volátil	0'05
Pentosanas	1'87
Cenizas	4'77
Calcio en las cenizas	29'84
Magnesio en las cenizas	2'14

Posteriormente, en el Congreso Internacional de los Agrios del Mediterráneo, celebrado en Reggio Calabria en marzo de 1950, VIGUERA y ROYO IRANZO (33) presentaron otra comunicación, en la que se daba cuenta de la preparación y estudio de las melazas procedentes de los líquidos de prensado de los subproductos de la naranja levantina. Para este trabajo se tomó como substancia inicial líquido de prensado de una fábrica de Carcagente (Valencia), en la que se elabora pienso seco de agrios. Una porción de unos cuatro litros de este líquido, recién obtenido, se hirvió durante diez minutos a la presión atmosférica para destruir los microorganismos que pudiesen ser la causa de fermentaciones espontáneas. Después de la ebullición se concentró a presión reducida hasta la octava parte de su volumen aproximadamente; el color amarillo del líquido se oscureció con la concentración hasta tomar coloración marrón más o menos pronunciada, según el grado de la concentración y la temperatura del baño

(33) J. M. VIGUERA y J. ROYO IRANZO.—«Preparación y estudio de las melazas procedentes de los líquidos de prensado de los subproductos de la naranja levantina»: *Anal. Soc. Esp. Fis. y Quím.*, B, XLVI. 251 (1950).

de agua empleado. Se prepararon cinco muestras de melazas, siendo las variedades de naranja utilizadas como materias prima las «blancas», «sanguina» y «verna».

En cada una de las muestras de melazas preparadas se determinaron aquellos componentes que pudiesen contribuir a su valor alimenticio o que pudiesen ejercer alguna influencia sobre él, sobre su estabilidad o manipulación o, en fin, sobre cualquiera de las propiedades que contribuyen a darles valor para los usos a los que se destinan.

Las determinaciones de azúcares reductores se realizaron por el método de BERTRAND. Unos 5 gr. de melazas se disolvieron en unos 400 c. c. de agua; se les añadió 15 c. c. de acetato de plomo neutro al 40 por 100 y se diluyó hasta 500 c. c. Después de filtrar la solución se precipitó el exceso de plomo con oxalato sódico en polvo y se filtró de nuevo. La solución así tratada quedó en disposición de valorar en ella los azúcares reductores por el método expresado. Los valores obtenidos para estos azúcares se dan en glucosa. Para determinar los azúcares totales se tomaron 125 c. c. de la solución preparada para determinar los reductores; se añadieron 10 c. c. de ClH concentrado y, al día siguiente, se neutralizó la mezcla con NaOH y se diluyó hasta 250 c. c. En el líquido resultante se valoraron los azúcares totales, expresando los resultados obtenidos como azúcar invertido. Los valores correspondientes a la sacarosa resultaron de multiplicar por 0'95 la diferencia entre los azúcares totales y los reductores.

Los grados Brix se dedujeron del índice de refracción determinado con un refractómetro de ABBE, haciendo la oportuna corrección de la temperatura.

El color se determinó con las tablas colorimétricas de MAERZ y PAUL, expresándose en la notación «standard» indicada en estas tablas.

Para la determinación de sólidos totales, cenizas, proteína, pectina, pentosanas y acidez total y volátil se siguieron los métodos de análisis «standard» americanos (34). Para la proteína se averiguó en primer lugar el contenido en nitrógeno por el método de KJELDAHL y se multiplicó éste por 6'25. El método seguido para la pectina fué el que se basa en la precipitación con alcohol etílico. La acidez total se expresa en ácido cítrico, y la volátil, en acético.

Los resultados de los análisis promedio obtenidos para cada uno de dichos componentes se dan en la tabla V.

(34) Association of Official Agricultural Chemists: «Official and Tentative Methods of Analysis». 6.ª ed. (1945).

TABLA V

Composición centesimal de las melazas de naranja levantina

Grados Brix	71'15
Sólidos totales	70'63
Materia volátil	29'37
Azúcares totales	38'79
Azúcares reductores	31'60
Sacarosa	6'87
Proteína	4'13
Pectina	1'71
Pentosanas	1'97
Cenizas	3'26
Acidez total (en cítrico)	0'52
Acidez volátil (en acético)	0'066

Los números expresados en la tabla V para los grados Brix, sólidos totales y materia volátil dependen del grado de concentración que voluntariamente se haya querido dar a las distintas muestras de melazas. De estos valores dependen en parte los números obtenidos para los demás componentes, si bien la naturaleza de las naranjas que sirvieron de materia prima, su grado de madurez y las ligeras variaciones que pudieran haber en el proceso industrial seguido y en la temperatura a que se haya realizado la concentración, son las principales causas de las diferencias que se pueden observar en los análisis de un mismo componente.

Comparando las melazas de agrios fabricadas industrialmente en Florida y las preparadas por nosotros en el laboratorio, se puede observar que ambas son semejantes en cuanto se refiere a sus grados Brix, color y contenido en materia seca y azúcares totales. Las melazas de Florida muestran una mayor proporción en sacarosa que las del Levante español, siendo, por el contrario, el contenido en azúcares reductores superior en estas últimas. Del mismo modo, el contenido en proteína y pectina alcanza valores más altos en las melazas españolas, circunstancia ésta muy importante si se considera desde el punto de vista alimenticio de estos productos. Los contenidos en cenizas, ácidos totales y ácidos volátiles presentan mayor uniformidad en las melazas de Florida, pudiendo ser esto consecuencia del más

perfecto ajuste en el pH del subproducto bruto de los agrios al hacer reaccionar éste con la cal. Las cenizas de las melazas preparadas en el laboratorio presentan color blanco, siendo, por el contrario, más o menos rojizas las de las melazas obtenidas industrialmente; esto nos demuestra que en el proceso industrial de fabricación de melazas de agrios la maquinaria que en él se utiliza siempre es algo atacada por el líquido de prensado.

En la VI Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Física y Química, que tuvo lugar en Zaragoza en octubre de 1950, VIGUERA, ROYO y FUERTES (35) presentaron un trabajo en el que estudiaban la preparación y composición química de las melazas obtenidas como subproducto de la industria de la toronja, limón y naranja de la variedad «mora». El proceso de fabricación se llevó a cabo totalmente en el laboratorio, siguiendo las líneas marcadas en el trabajo publicado por ROYO en la *Revista de Ciencia Aplicada* (8 loc. cit.). Al reaccionar la pulpa del subproducto triturada con la cal, en el momento de hacerse alcalino el medio, toma la masa un color amarillo intenso en el caso de las toronjas y de los limones; cuando se trata de las naranjas de la variedad «mora», el color pasa de amarillo a verde. La cantidad de cal que tuvo que añadirse con la lechada varió mucho de unas muestras a otras, siendo, como es natural, superior en los limones e inferior en la naranja «mora».

Los datos correspondientes a la preparación de las muestras estudiadas se detallan en la tabla VI.

TABLA VI

Datos del proceso de preparación de las muestras de melazas

Núm. de la muestra	FRUTO EMPLEADO	Peso del fruto en Kg.	Peso de la pulpa en Kg.	Cal añadida (% resp. a la pulpa)	Agua añadida con la cal (en litros)	Líquida de prensado (en litros)
1	Toronjas «Marsh»	10	7'540	0'45	0'600	3'780
2	Toronjas «Triumph»	10	5'895	0'45	0'600	3'200
3	Limones «comunes»	10	7'010	1'00	0'800	3'900
4	Limones «verna»	10	6'580	0'90	0'800	3'500
5	Naranjas «moras»	10	5'480	0'15	0'200	2'550

(35) J. M. VIGUERA, J. ROYO IRANZO y C. FUERTES.—«Preparación y estudio de las melazas obtenidas como subproducto de la industria de la toronja, limón y naranja de la variedad mora»: *Anal. Soc. Esp. Fis. y Quim.*, B, XLVII, 161 (1951).

La composición centesimal de estas melazas se detalla en la tabla VII.

TABLA VII

Composición centesimal de las melazas de toronjas, limones y naranjas "mora"

Muestra núm.	1	2	3	4	5	Promedios	
						1-2	3-4
Grados Brix	73'80	73'20	75'80	74'50	76'80	73'50	75'15
Sólidos totales	73'68	72'08	74'80	73'22	75'16	72'88	74'01
Materia volátil	26'32	27'92	25'20	26'78	24'84	27'12	25'99
Azúcares totales	46'18	42'93	42'49	39'08	51'86	44'55	40'78
Azúcares reductores ...	21'44	38'76	32'33	28'75	39'95	30'10	30'48
Sacarosa	23'50	3'96	9'76	9'81	11'31	13'73	9'78
Proteína (N × 6'25) ...	5'35	5'04	5'96	7'40	4'03	5'19	6'68
Pectina	1'15	1'68	0'70	1'19	1'38	1'41	0'94
Pentosanas	3'03	2'90	2'02	2'50	2'48	2'96	2'26
Cenizas	3'39	2'29	3'00	3'60	2'31	2'48	3'30
pH	4'5	5'1	4'5	4'5	5'8		
Color	5-D-12	10-I-5	11-L-7	13-L-12	14-A-12		

En la tabla VIII se expone un cuadro comparativo de la composición de las melazas de agrios estudiadas hasta la fecha. Tomando como base de comparación el porcentaje en sólidos totales, se observa una mayor riqueza en azúcares totales en la naranja «mora», siendo semejantes todas las demás. En azúcares reductores y sacarosa se aprecia en los primeros una mayor proporción en las naranjas «moras», seguidas de los demás frutos agrios cultivados en España, mientras que en la sacarosa el porcentaje mayor corresponde a las melazas de Florida. Los contenidos en cenizas y pectina dependen sobre todo de los detalles operatorios en que se realizó la preparación de las muestras. Respecto a las cenizas, por ejemplo, se encuentran números superiores para las melazas de Florida, porque en ellas no se filtraron los líquidos de prensado; la cantidad de cal añadida a la pulpa ejerce gran influencia sobre este componente y sobre el pH de las melazas. En cuanto al contenido en proteína, se observa una mayor riqueza en los limones, siguiéndole a continuación las toronjas; las

naranjas españolas y las «moras» muestran valores semejantes, siendo inferiores los de los frutos agrios de Florida.

De este último trabajo se ha deducido que las melazas de toronja, limones y naranjas «mora» son perfectamente utilizables para su empleo como alimento del ganado o fabricación de alcohol etílico.

PECTINA.—En todo cuanto constituye en los frutos agrios el albedo o parte blanca existe una sustancia compleja conocida con el nombre de pectina, cuya principal propiedad consiste en la facultad de poder formar una jalea cuando se calienta con proporciones adecuadas de azúcar, agua y ácido.

Diversos métodos se siguen para la extracción de la pectina en Texas y California, que es donde se hallan las principales fábricas de este producto. El albedo de naranjas, limones o toronjas se tritura y se calienta con una disolución diluida de ácido, para separar la pectina del complejo protopectínico insoluble, que es como allí existe; el líquido extractivo se decanta y clarifica por filtración, pasando luego a la fase operativa de separación de la pectina, la cual puede realizarse de distintas maneras, a saber:

- a) Por precipitación coloidal con una sal soluble de aluminio y un álcali, lavado con alcohol y secado.
- b) Concentración a presión reducida, seguida de precipitación con alcohol y secado.
- c) Concentración al vacío, seguida de desecación por pulverización; y
- d) Precipitación con un metal, que suele ser cobre, calcio o níquel; separación de éste y secado en desecadores de tambor.

TABLA VIII

Composiciones centesimales promedio de las melazas de agrios estudiadas hasta la fecha

PROCEDENCIA	Grados Brix	Sólidos totales	Material volátil	Azúcares		Sacarosa	Pectina	Proteína	Cenizas
				totales	reductores				
Florida	71'37	70'43	29'57	42'09	22'44	18'67	1'07	3'81	4'77
Naranjas españolas ...	71'15	70'63	29'37	38'79	31'60	6'87	1'71	4'13	3'26
Toronjas españolas ...	73'50	72'88	27'12	44'55	30'10	13'73	1'41	5'19	2'84
Limones españoles ...	75'15	74'01	25'99	40'78	30'48	9'78	0'94	6'68	3'30
Naranjas «moras» ...	76'80	75'16	24'48	51'86	39'95	11'31	1'38	4'03	2'31

Los trabajos de investigación actuales van encaminados al establecimiento de métodos en los que se pueda obtener la pectina más barata, es decir, a un precio que permita su utilización industrial en mucha mayor cantidad. Nuevos usos para los que se podría emplear este producto y sobre cuyo asunto se trabaja, son la aplicación de las sales de plata de los ácidos pécticos y pectínico en productos farmacéuticos, y de la pectina de bajo contenido en metoxilos como estabilizante de la fabricación de helados.

En nuestro laboratorio se está llevando a cabo actualmente un trabajo (36) en el que se trata de estudiar los rendimientos, costes y calidades de las pectinas obtenidas del subproducto de los limones, por los diversos procedimientos establecidos industrialmente hasta la fecha.

En el comercio existen, sobre todo, dos tipos de pectina, denominados de grado 100 y 150. Una pectina se dice que tiene, por ejemplo, el grado 100 cuando un kilogramo de ésta es capaz de formar con 100 Kg. de azúcar un gel satisfactorio de 65 por 100 de sólidos solubles.

GLUCÓSIDOS, ENZIMAS, PLÁSTICOS, VITAMINAS, ETC.—Los dos glucósidos que principalmente existen en los frutos agrios son la hesperidina, que es insípida, y la naranjina, de intenso sabor amargo. La hesperidina se extrae por disolución en álcalis diluïdos, de donde se precipita pasando una corriente de anhídrido carbónico. Un buen suministro de naranjina se obtiene por extracción en agua caliente del subproducto triturado de toronjas; por evaporación de la solución obtenida, cristaliza la naranjina.

Los trabajos de investigación de laboratorio han mostrado que se puede obtener una enzima (pectasa) utilizando como primera materia la corteza de los frutos agrios. Es posible preparar una enzima seca pulverulenta a partir del flavedo de naranja, procediendo de la siguiente manera: Se efectúa una extracción en la disolución salina diluida a un pH ligeramente alcalino; se separa el residuo sólido del extracto; se precipita la enzima extraída con sulfato amónico; se filtra y se deseca el precipitado; el producto obtenido tiene interés por ser usado como catalizador para la conversión de la pectina en ácidos pectínicos. Existe también en los agrios una enzima (acetil-esterasa) que descompone ciertas grasas, y otra que es capaz de formar ácido cítrico a partir del ácido aconítico. Del mismo modo los frutos agrios contienen notables cantidades de una descarboxilasa del

(36) J. ROYO IRANZO y C. FUERTES.—«Estudio comparativo de los distintos métodos de obtención de pectina a partir de cortezas de los agrios». (Trabajo en curso pendiente de publicación.)

ácido glutámico; cuyo interés radica principalmente en la conexión que presenta con la vitamina B₆. Se ha averiguado que algunas preparaciones de pectinesterasas crudas contienen enzimas que hidrolizan a ciertos esteres, acción que parece ser responsable del cambio de aroma de los frutos.

Otra fase en la que actualmente se trabaja para aprovechar los subproductos de los agrios es la fabricación de plásticos. WEBER (37) describió en 1943 un nuevo plástico para construir cofres, que se obtenía de los residuos sólidos de las fábricas de zumos de agrios.

Son numerosos los trabajos realizados acerca del contenido en vitamina C y variaciones que el mismo experimenta en los diversos frutos agrios; cabe citar, por ejemplo, el llevado a cabo por SALE (38) sobre el ácido ascórbico contenido en los zumos de naranja, toronja y sus mezclas. Recientemente VIGUERA y CASTELLOTE (39) han estudiado la pérdida de vitamina C en zumos de diversas variedades de naranja durante su almacenaje.

ORTIZ MIER (40) ha descrito un método para la extracción de la vitamina P a partir del limón, naranja y toronja, en el que utiliza con preferencia estos frutos antes de que lleguen a su estado óptimo de maduración. HEID (41) considera que, además de los productos y sustancias reseñadas, cabe la posibilidad de obtener, a partir de los frutos agrios, los siguientes: provitamina A, ácido galacturónico, ácido p-cumárico y floroglucina.

Finalmente, y con respecto al contenido en ácidos de los agrios, se pueden citar los trabajos de SINCLAIR y ENY (42), quienes, tras hacer un estudio de las sustancias solubles en el zumo de limón, llegan a la conclusión de que la riqueza ácida del mismo se debe casi en su totalidad a los ácidos cítrico y málico. NOLTE y von LOESECKE (43), por otra parte, han descrito un método para preparar lactato cálcico y ácido láctico a partir del zumo de toronjas.

ACEITE DE SEMILLAS.—La producción de aceite de semillas de agrios es una industria poco desarrollada hasta el presente. En Florida, según NOLTE y von LOESECKE (44), de las 332.000 Tms. de toronjas

(37) G. L. WEBER.—*Pacific Plastic Magazine*, 1, 44 (1943).

(38) J. M. SALE.—*Jour. of the Assoc. of the Off. Agr. Chem.*, 30, 673 (1947).

(39) J. M. VIGUERA y J. CASTELLOTE.—«Pérdida de vitamina C en jugos de diversos tipos de naranjas durante su almacenamiento»: *Anal. Soc. Esp. Fis. y Quim.*, B, 44, 493 (1948).

(40) V. ORTIZ MIER.—«La Escuela de Farmacia», Méjico, 9, 12 (1946).

(41) J. L. HEID.—*Citrus Ind.*, 26, 1, 11, 14-15, 22 (1943).

(42) W. B. SINCLAIR y D. M. ENY.—*The Botan. Gaz.*, 107, 231 (1945).

(43) A. J. NOLTE y H. W. von LOESECKE.—*Fruit. Prod. Jour.*, 19, 204-205, 216, 220 (1940).

(44) A. J. NOLTE y H. W. von LOESECKE.—*Ind. Eng. Chem.*, 32, 1,244 (1940).

con semillas que aproximadamente se industrializaron en la temporada 1938-39, se pudieron obtener unas 15.604 Tms. de semillas húmedas, teniendo en cuenta que éstas se hallan en un 4'7 por 100 aproximadamente con relación al peso del fruto; siendo la humedad de estas semillas del 58 por 100, resultarían 6.554 Tms. de semillas secas, de las que, sobre una base del 33 por 100, se pudieron obtener unas 2.163 Tms. de aceite. De hecho sólo se fabricaron unas 41'4 Tms., ya que sólo una pequeña parte de dichas semillas fueron tratadas con tal objeto.

En España, suponiendo que anualmente se industrialicen unas 150.000 Tms. de naranjas, de las que 120.000 de ellas sean variedades con semillas (un 80 por 100) y considerando, según DIEDRICHS (45), que la proporción de éstas es del 2 por 100 aproximadamente en estado seco y que la cantidad de aceite extraíble por término medio es del 35 por 100, se podrían obtener cada año teóricamente unas 840 toneladas métricas de aceite si todas las semillas se dedicaran a este fin. Sin embargo, son raras las fábricas de derivados de agrios que en este país obtengan el aceite de que tratamos, ni siquiera en escala de pequeña industria.

VIGUERA, P. MARÍN y ROYO IRANZO (46) han estudiado el aceite extraído de las semillas procedentes de naranjas recolectadas de árboles situados en las proximidades de la capital de Valencia. El rendimiento en aceite obtenido por presión fué de 23'8 por 100, utilizando una prensa accionada a mano, con la que se aplicaron presiones comprendidas en los 240 y 250 Kg. por cm.². Sin embargo, en las extracciones que en dicha substancia se realizaron utilizando diversos disolventes, tales como el éter de petróleo, éter etílico y sulfuro de carbono, se obtuvieron rendimientos superiores. El detalle de los datos experimentales se expresa en la tabla IX.

(45) A. DIEDRICHS.—Z: U. L. (1914).

(46) J. M. VIGUERA, P. PÉREZ MARÍN y J. ROYO IRANZO.—«Aportaciones al estudio del aceite de semillas de los agrios, con referencia especial del procedente de la naranja dulce del Levante español»: *Ión*, 112, X, 651 (1950).

TABLA IX

Extracción con disolventes del aceite de las semillas de naranja dulce levantina

Disolvente	Peso de la muestra	Peso del aceite	Rendimiento
Eter de petróleo	113 grs.	39. grs.	34'5
Eter etílico	118 »	41'5 »	35'1
Sulfuro de carbono ...	110 »	39 »	35'4

Vemos, pues, que los rendimientos son muy parecidos con los tres disolventes empleados, si bien se obtienen números ligeramente más altos con el sulfuro de carbono.

El aceite obtenido por presión es de color amarillo claro, olor agradable a nueces y sabor amargo. Al aire se enrancia y espesa sin formar película.

El obtenido por extracción varía en su aspecto según el disolvente empleado. Con éter de petróleo resulta un aceite claro como el agua, muy amargo; el color es amarillo, si se ha utilizado el éter ordinario, y algo oscuro si se operó con sulfuro de carbono. Por elevación de la temperatura, todos estos aceites se oscurecen y por enfriamiento se separan en primer lugar glicéridos sólidos y finalmente se solidifican.

La composición de las semillas empleadas viene expresada en la tabla X.

TABLA X

Composición centesimal de las semillas de naranja dulce levantina

Epispermo	29'20 %
Albumen	70'70 »
Humedad	6'07 »
Grasa bruta	36'10 »
Proteína (N \times 6'25)	13'75 »
Celulosa	8'75 »
Cenizas	3'30 »
Extracto no nitrogenado	39'48 »

También se determinaron las constantes fisicoquímicas del aceite extraído a presión, dándose los datos obtenidos en la tabla XI.

TABLA XI

Constantes fisicoquímicas del aceite de semillas de naranja dulce levantina

Peso específico a 20° C.	0'9196
Índice de refracción (n _D 25°)	1'4683
Viscosidad a 20° C.	66'0
Viscosidad a 60° C.	16'5
Índice de acidez	1'176
Índice de saponificación	192'0
Índice de iodo (WYJS)	99'15
Índice de iodo (HANUS)	98'37
Índice de hidroxilo (piridina)	10'94
Índice de hidroxilo (ANDRÉ)	10'97
Índice de REICHERT-MEISSL	0'39
Índice de POLENSKI	1'155
Insaponificable (%)	0'88

Los datos de las tablas X y XI están en perfecto acuerdo con los del aceite de semillas de la naranja dulce de California.

MERMELADAS Y JALEAS.—Una buena cantidad de frutos agrios de todas clases se consume para la elaboración de mermeladas y jaleas por numerosos fabricantes, de los que cada uno de ellos pone en práctica sus propios y peculiares procedimientos y fórmulas, en las que suelen participar como materias primas fundamentales, además de los frutos de que tratamos, agua, azúcar, pectina y ácido cítrico. El mercado de exportación a Inglaterra ha mostrado siempre preferencia por las mermeladas y jaleas de naranja amarga; al ser escasa esta variedad en Estados Unidos, se suelen emplear naranjas dulces, a las que se añaden pequeñas proporciones de naranjina o se les mezcla algo de pulpa de toronja.

CORTEZAS CONFITADAS Y EN SALMUERA.—Particularmente en Florida y, en menor escala, en España se halla bastante desarrollada una buena industria de cortezas de agrios confitadas. El método que general-

mente se sigue para la elaboración de estas confituras consiste en hervir las cortezas en agua para quitarles el sabor amargo, y después, en una disolución de azúcar al 50 por 100, con una pequeña proporción de glucosa. Una vez las cortezas están bien impregnadas de azúcar, se secan en condiciones especiales de temperatura y humedad. El jarabe se vende aparte para ser destinado como tal a usos culinarios.

Otra fase de la industria de aprovechamiento de los subproductos de los frutos agrios utiliza las medias naranjas procedentes de las fábricas de zumo, después de extraído éste, y las envasa en barriles de madera con salmuera; de esta forma puede tener lugar la fermentación láctica, y el ácido formado, junto con la sal, permiten la buena conservación de la mercancía. Después que la salmuera se separa con agua las cortezas pueden ser transformadas en confitura. Algunos fabricantes utilizan disoluciones de anhídrido sulfuroso y cal como agentes conservadores, en lugar de la salmuera.

II

*APROVECHAMIENTO DE LOS
SUBPRODUCTOS DEL ARROZ*

INTRODUCCION

La paja y cascarilla de arroz, por su composición química, características físicas (densidad aparente pequeña) y regular y constante producción anual, quedan bien englobadas dentro de la serie de sub-productos de la agricultura conocidos bajo el nombre de «residuos agrícolas», entre los cuales están considerados las pajas de cereales en general, los zuros de maíz, cáscaras de cacahuete, pulpa de remolacha, cascarilla de avena, etc.

Estos productos, aunque diferentes a primera vista, están esencialmente constituidos por tres compuestos fundamentales: Hemicelulosas, Celulosa y Lignina.

El término hemicelulosa fué aplicado por SCHULZE (1) a un grupo de constituyentes de la pared celular de los tejidos vegetales que, a diferencia de la celulosa, son solubles en álcalis diluidos y prontamente hidrolizados a pentosas y hexosas. En la hidrólisis dan principalmente pentosas, entre las cuales la xilosa, y en menos cantidad la arabinosa, son las más comunes. Las hemicelulosas de la paja y cascarilla de arroz corresponden a este tipo.

El aprovechamiento más interesante de estas hemicelulosas consiste en separarlas del resto lignocelulósico con el mínimo de ataque de este último. Para ello deberá ser sometido el residuo agrícola en cuestión a la acción de álcalis o ácidos diluidos, los cuales disolverán e hidrolizarán la hemicelulosa, dejando el resto lignocelulósico inalterado. Como producto de hidrólisis, en el caso de pajas y cascarillas, obtendríamos caldos ricos en pentosas y hexosas, de los cuales podríamos:

- 1.º Separar estos azúcares como tales (sobre todo la xilosa contenida en mayor proporción).
- 2.º Someterlos a fermentaciones con el fin de obtener acetona, butanol, 2'3-butilenglicol, ácido láctico, levaduras pienso, etc.; y
- 3.º Destruir las pentosas a furfurool.

(1) DONÉE.—*The methods of cellulose chemistry*, pág. 332. Londres, 1947.

Todos estos productos son de gran interés comercial.

La Celulosa forma la parte principal de las paredes de las células vegetales, encontrándose en mayor proporción que la Hemicelulosa y Lignina; así, la madera suele contener de un 60 a 70 por 100 de celulosa, un 30 por 100 de lignina y del 5 al 20 por 100 de hemicelulosa, y la paja de arroz el 40-50 por 100 de celulosa, el 20-30 por 100 de hemicelulosa y el 18-20 por 100 de lignina.

En el aprovechamiento industrial de estos residuos la celulosa puede interesarnos para ser utilizada directamente en la fabricación de pasta de papel o de derivados de la misma, o bien para ser sometida a la sacarificación con el fin de obtener glucosa o sus productos de fermentación.

En el proceso que actualmente emplean las fábricas de papel se corta la paja o el residuo agrícola en cuestión en pequeños trozos y se somete a la acción de diversos agentes químicos, que varían según el procedimiento utilizado. De esta manera la lignina es disuelta y las hemicelulosas destruidas, quedando la celulosa como residuo. Esta pasta se lava, blanquea con hipoclorito cálcico y seca. Si el residuo agrícola hubiese sido sometido a una hidrólisis previa con el fin de separar las hemicelulosas, trabajaríamos con el residuo insoluble obtenido en este primer tratamiento, enriquecido en celulosa, y aprovecharíamos las hemicelulosas.

La celulosa obtenida, además de ser utilizada como pasta de papel, ulteriormente purificada puede servir para la obtención de la seda artificial (seda al cobre). Por nitración de la misma, y según las condiciones en que verifiquemos la operación, obtendremos nitrocelulosas, puntos de partida para la fabricación de pólvoras, colodión, sedas artificiales, etc. Plásticos, sedas artificiales y celuloide también se obtienen del acetato y xantogenato de celulosa, respectivamente.

En el caso de la sacarificación del residuo lignocelulósico, se obtienen caldos con elevado contenido en glucosa, los cuales pueden servir para la obtención de la misma, en cuyo caso hemos de proceder a su purificación, o bien pueden ser sometidos a la fermentación con el fin de obtener diversos productos, entre ellos el alcohol etílico, butílico, ácido láctico, cítrico, etc.

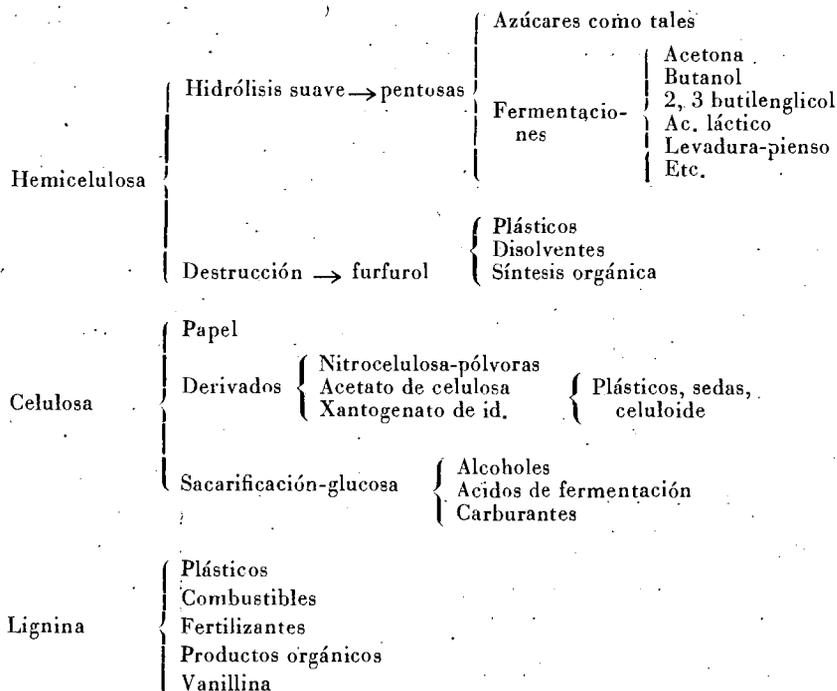
La lignina fué aislada de la madera por PAYER en 1838, siendo un compuesto con un contenido en carbono mucho mayor que la celulosa y otros hidratos de carbono. Desde entonces se han realizado muchos trabajos con el fin de aclarar su composición química y estructura; sin embargo, aunque mucho se ha adelantado, no se ha logrado resolver el problema satisfactoriamente. Ello es debido a no haberse encontrado ningún método que nos permita aislarla cuantitativamente y en el mismo estado en que se encuentra en la madera. Además, al ob-

tenerla se nos presenta como un cuerpo amorfo, difícil de manipular debido a sus propiedades físicas y químicas. Por estas propiedades se deduce que es un compuesto aromático y no alifático como las hemicelulosas y celulosa que le acompañan.

Para el caso que nos ocupa de aprovechamiento de estos residuos, interesa señalar que la lignina obtenida como subproducto en las fábricas de papel, se encuentra en los líquidos residuales, mientras que en el caso de la sacarificación la obtenemos como residuo sólido.

En uno y otro caso estos subproductos tienen numerosas e importantes aplicaciones. La lignina como tal puede ser utilizada como piso para las carreteras, combustible, fertilizante, etc. Asociada al caucho es usada como plástico. Constituye una materia prima de inestimable valor en la obtención de resinas artificiales, etc.

En el cuadro siguiente se ve un esquema del aprovechamiento total de un residuo agrícola tipo paja.



APROVECHAMIENTO DE LA PAJA Y CASCARILLA DEL ARROZ

I. - GENERALIDADES

La producción anual de estos subproductos representa en nuestra patria la cifra de unas 250.000 Tms., de las cuales unas 200.000 corresponden a paja y el resto a cascarilla (tabla I). El consumo que de ellos se hace es insignificante frente al rendimiento que podría sacárseles de someterlos a una industrialización sistemática. La paja es utilizada en la industria del papel y como cama para los animales, y la cascarilla casi exclusivamente como combustible en las calderas de los mismos molinos arroceros y en algunas otras industrias, llegando incluso a constituir un estorbo en la época de la recolección.

TABLA I

*Paja y cascarilla de arroz obtenidas en España durante la
campaña arrocera de 1948-1949*

Provincias	Paja (Tms.)	Cascarilla (Tms.)
Valencia	120.154	21.627
Castellón	5.429	977
Alicante	2.000	360
Albacete	875	157
Tarragona	53.064	9.551
Murcia	839	151
Gerona	5.273	949
Barcelona	271	48
Lérida	3.546	638
Sevilla	18.410	3.313
Total	209.861	37.771

(Datos proporcionados por la Federación Sindical de Agricultores Arroceros de España, Valencia.)

Por su composición, tanto la paja como la cascarilla quedan bien englobadas dentro de los subproductos estudiados anteriormente con el nombre de «residuos agrícolas», y con su industrialización podría beneficiarse grandemente la industria nacional. Así, por ejemplo: suponiendo que se industrializara solamente un 50 por 100 de la producción anual de la paja, la fracción de pentosas representaría unas 20.000 Tms., las cuales, transformadas en levaduras alimenticias, suponiendo un rendimiento del 30 por 100, nos darían al año unas 6.000 Tms. de levaduras pienso, altamente ricas en proteínas y de inestimable valor en la alimentación del ganado. Por otro lado, el residuo lignocelulósico, sometido a una sacarificación total, empleando métodos que compensen el precio de los ácidos en nuestro país, daría 24.000 Tms. de glucosa, que podría ser, o bien utilizada como tal, o transformada en 120.000 Hl. de alcohol, suponiendo un rendimiento del 80 por 100 y 40 por 100, respectivamente. Si en vez de someterlo a la sacarificación lo transformamos en papel, obtendríamos unas 30.000 Tms. de pulpa. Fermentaciones encaminadas en otros sentidos nos proporcionarían una serie de productos (butanol, acetona, ácido láctico, 2'3-butilenglicol, isopropanol, etc.), de inestimable valor para la economía nacional.

Según a qué destinemos estos subproductos, deberemos someterlos a unos u otros tratamientos previos, con el fin de obtener el mayor rendimiento en la materia deseada. Sin embargo la mayoría de las investigaciones llevadas a cabo sobre este tema coinciden en que el procedimiento más adecuado consiste en la separación de los tres constituyentes esenciales y el beneficio por separado de cada uno de ellos.

En el camino a seguir para el mencionado fraccionamiento de dichos tres componentes, el primer proceso que se impone es el de realizar una hidrólisis previa, con el fin de aislar las pentosanas con un mínimo ataque del resto lignocelulósico. Este tema ha sido ampliamente estudiado durante estos últimos veinte años.

En el caso de la paja de arroz, cuya celulosa puede ser usada como fibra, la hidrólisis previa de las pentosanas es doblemente interesante, puesto que con ello, además de aprovechar esta fracción, el residuo lignocelulósico queda en mejores condiciones que la materia original para los tratamientos posteriores. En efecto, si se pretende obtener celulosa, la cantidad de reactivos a manejar es menor, aumentando la capacidad unitaria de los reactores al introducir en ellos una carga más rica. En el caso de pretender una sacarificación total, también el tratamiento inicial de prehidrólisis es conveniente (2).

(2) J. W. DUNNING y E. C. LATHROP.—*Ind. Eng. Chem.*, 37, 24 (1945).

Aunque la paja y cascarilla tengan una composición casi idéntica, la primera posee las fibras celulósicas largas y muy adecuadas para la fabricación de papel, mientras que la cascarilla es más bien utilizable en la obtención de furfuro, glucosa o productos de fermentación. El que esta última sea utilizada para la obtención del furfuro con preferencia sobre la paja, no es debido a que produce más que aquélla, sino que, por tener una densidad aparente mucho mayor, tratando volúmenes menores, obtenemos mejores rendimientos.

En lo que a paja y cascarilla se refiere, los trabajos realizados hasta ahora en el Departamento de Química Vegetal del «Patronato J. La Cierva» consisten en el estudio de las bases técnicas de la prehidrólisis y el crecimiento de levaduras-pienso sobre los caldos de la misma. De parte de estos trabajos damos un corto resumen a continuación.

II

PREHIDROLISIS DE LA PAJA DE ARROZ (3)

La hidrólisis parcial o completa de los polisacáridos contenidos en la paja de arroz ha dado lugar a diversos trabajos de investigación con finalidades distintas. DESPHANDE (4), estudiando las posibilidades de obtención simultánea de alcohol, carburante y papel a partir de aquélla, determina las condiciones óptimas de hidrólisis con miras a obtener un gran rendimiento en alcohol, llegando a la conclusión de que los mejores resultados se obtienen con 5 por 100 de ácido sulfúrico respecto a materia tratada, a 5 atm. durante una hora. ISRO SHIMODA (5), efectúa un tratamiento ácido inicial de la paja con nitrato del 2 por 100 a ebullición durante una hora, antes del proceso alcalino para la obtención de la pulpa. La separación previa de la fracción hemicelulósica con el fin de obtener celulosa, libre de pento-

(3) J. M. VIGUERA, B. LAFUENTE y E. PRIMO.—«Aprovechamiento industrial de los sub-productos del arroz. II. La prehidrólisis de la paja». (Trabajo leído en la VI Reunión de la Sociedad Española de Física y Química. Zaragoza, 1950.

(4) D. D. DESPHANDE.—*J. Indian Inst. Sci.*, 13, 93 (1930).

(5) I. SHIMODA.—*Cellulose Ind.* (Tokyo), 12, 71 (1936).

sanas, es realizada por el mismo ISRO SHIMODA ensayando concentraciones de ácido clorhídrico, sulfúrico y nítrico, desde 0'1 por 100 a 7 por 100, consiguiendo buenos resultados siempre que la concentración de ácido no pase del 5 por 100, estudiando también la obtención simultánea de furfurool (6). El pretratamiento ácido de la paja de arroz, así como de otros residuos agrícolas, antes de la cocción alcalina para beneficiar la celulosa, es objeto de una patente inglesa (7).

Al comenzar nuestros estudios sobre las posibilidades de aprovechamiento de la paja de arroz y orientados nuestros trabajos dentro del campo de las fermentaciones, nos enfrentamos en primer lugar con el problema de la obtención de líquidos azucarados; consultada la bibliografía existente hasta la fecha, hemos sentido la necesidad de conocer datos más sistemáticos sobre la extracción de las pentosas, el ataque de la celulosa en cada caso, las pentosas destruidas, etc. Así, pues, con el estudio de las condiciones de prehidrólisis iniciamos nuestros trabajos sobre la industrialización de la paja de arroz, y al mismo tiempo llevamos a cabo experiencias con los caldos resultantes con miras a la obtención de levaduras alimenticias y xilosa como primeras aplicaciones inmediatas.

Realizamos las hidrólisis con diversas concentraciones de ácido sulfúrico (hasta 9 por 100), operando a la presión atmosférica y a un atm. de sobrepresión con tiempos de tratamiento hasta de 6 horas. Seguimos el proceso de extracción de las pentosas por determinación analítica tanto de las pentosas residuales como de las existentes en el hidrolizado, con lo que obtenemos un doble control en los resultados. Analizamos además la cantidad de furfurool presente en el líquido de hidrólisis (lo que representa las pentosas destruidas) y los reductores totales; esta última valoración nos da de un modo indirecto, por comprobación con las pentosas extraídas, un valor indicativo de las hexosas originadas en el tratamiento ácido. Por último se estudia el efecto del pretratamiento hidrolítico sobre la celulosa, por análisis de los azúcares potenciales fermentescibles en el residuo. Obtenemos así una serie de tablas y curvas, que nos han de ser de gran utilidad en el estudio de los aprovechamientos técnicos de la paja, ya que para cada aplicación serán más convenientes ciertas composiciones de los caldos, y, por tanto, unas condiciones de hidrólisis.

A continuación damos a conocer los resultados obtenidos en la hidrólisis suave de la paja de arroz a la presión atmosférica (ebu-

(6) I. SHIMODA.—*Cellulose Ind.* (Tokyo), 17, 78 (1941).

(7) E. H. DARLING.—*Pat. Brit.* 314.061, 24 junio 1928.

lición a reflujo) y a 121° C. (una atmósfera de sobrepresión), manejando como variables el tiempo y la concentración de ácido.

MATERIAL EMPLEADO Y COMPOSICIÓN.—Nuestras experiencias han sido realizadas sobre la paja procedente de la variedad de arroz Benlloch, de cultivo más extendido en el Levante español. En la tabla II se dan los datos analíticos fundamentales sobre su composición.

T A B L A II
Composición de la paja de arroz Benlloch

	% respecto a materia seca
Humedad	10'20
Cenizas	14'82
Celulosa CORSS-BEVAN	43'60
Pentosas en id.	28'18
Cenizas en id.	0'49
Lignina	19'10
Cenizas en id.	14'6
Pentosas	23'35
Proteínas (N \times 6'25)	4'12
Extracto alcohol-benceno	2'9
Azúcares-totales (sacarificación)	66'3
Idem no fermentescibles	23'6
Idem fermentescibles	42'7

DATOS ANALÍTICOS EN EL CONTROL DE LA PREHIDRÓLISIS Y SUS RELACIONES.—Valoraciones en los caldos:

Como «pentosas en el hidrolizado» se valoran, por el método de destilación, conjuntamente las pentosas y el furfurool libre procedente de la destrucción parcial de aquéllas por los ácidos en caliente.

La determinación de «furfurool libre» permite conocer por diferencia las pentosas existentes como tales en el líquido.

Como «reductores totales» se valoran todas las substancias reductoras presentes, que fundamentalmente son: hexosas, pentosas y furfurool. Como las dos últimas son conocidas, pueden determinarse por diferencia con alguna aproximación la cantidad de hexosas hidrolizadas. Para ello hay que introducir en los valores de furfurool y pentosas los factores de corrección (8), que dependen de sus poderes reductores para el método analítico empleado, los cuales han sido

determinados previamente y nos sirven para homogeneizar todos los reductores como xilosa.

El furfural libre, cuando interviene como reductor en los cálculos, se convierte en xilosa multiplicando por 0'676 (8).

Para pasar de los valores de glucosa a xilosa o viceversa, se emplea el factor 1 (8).

Los análisis de los caldos se realizan con el líquido de hidrólisis filtrado y reunido con las aguas de lavado del residuo, teniendo en cuenta el volumen total que se mide exactamente.

Valoraciones en los residuos:

Las «pentosas en residuo» representan las pentosanas sin hidrolizar y las pentosas íntimamente unidas a la lignocelulosa. Sirven además para comprobación de los análisis, ya que su suma con las pentosas y furfural libre (como xilosa) en el líquido debe ser igual a las pentosas en el material original.

En las condiciones más extremadas esta suma queda por debajo de las pentosas iniciales en proporción mayor que el error experimental, y ello puede servir de medida para el furfural destruido.

En los residuos determinamos también los «reductores potenciales» por sacarificación total con sulfúrico del 72 por 100, y los «reductores potenciales fermentescibles» por diferencia entre los primeros y los no fermentescibles que proceden prácticamente de las pentosas residuales; la diferencia entre los fermentescibles de la materia original y los de los residuos constituye los «fermentescibles extraídos» o hexosas hidrolizadas. Estas proceden de hexosanas fácilmente extraíbles o son originadas por ataque de la celulosa. Todos los reductores potenciales se expresan como glucosa.

En los materiales de partida y residuos sólidos se determina la humedad, refiriéndose todos los resultados analíticos a materia seca inicial (%).

Los «sólidos totales extraídos» se calculan por diferencia entre dicha materia seca inicial y el residuo seco.

Las pentosas determinadas por destilación se dan como xilosa, y lo mismo el furfural libre cuando entra en los cálculos con aquéllas o cuando debe darse como pentosas destruidas (Tablas de KRÖBER) (9).

PARTE EXPERIMENTAL.—Modo de realizar las hidrólisis sistemáticas.

a) A la presión atmosférica.

(8) VIGUERA, CASAS y PRIMO.—«Aprovechamiento industrial de los subproductos del arroz. III. Prehidrólisis de la cascavilla». VI Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Física y Química. Zaragoza, 1950.

(9) «Methods of Analysis, A. O. A. C., pág. 850. 6.ª edición (1945).

Porciones de 25 g. de paja (fracción comprendida entre los tamices n.º 28-30 de la C. I. N.), son introducidas en balones de 500 c. c. de capacidad, con 250 c. c. de solución ácida. Cada balón, una vez cargado, se introduce en un baño de aceite mantenido a 112-115°C y se conecta con el correspondiente refrigerante de reflujo; doce minutos son suficientes para que se inicie la ebullición, y a partir de este momento se mide el tiempo; transcurridas las horas deseadas, se separa el balón del baño de aceite y se deja enfriar hasta la temperatura ambiente. El líquido de hidrólisis se separa del residuo por filtración mediante un BÜCHNER con la ayuda de succión muy suave; se lava bien el residuo con 600-800 c. c. de agua destilada y se procede a medir exactamente el líquido recogido, en el que se analizan reductores totales, pentosas y furfurool libre. El residuo se seca en estufa de vacío a 60-70°C hasta 8-12 por 100 de humedad, se pesa y se determina exactamente dicha humedad, el contenido en pentosas residuales y los reductores potenciales y fermentescibles.

b) A 121°C.

Frascos de paredes gruesas de 6 cm. de diámetro y 300 c. c. de cabida se cargan con paja y líquido ácido según las condiciones indicadas a 100°C. Los frascos son sometidos a un proceso intermitente de vacío con el fin de eliminar en lo posible el aire ocluido por las partículas del material; se tapan con cierre a presión y se introducen en un autoclave corriente de esterilización. Se inicia el calentamiento y se mantiene durante diez minutos con la llave abierta de forma tal, que en este tiempo se alcancen los 121°C, temperatura que es mantenida constante durante el tiempo de tratamiento. Transcurridas las horas deseadas, se detiene el calentamiento y aproximadamente en 10 minutos se reduce la presión a la atmosférica. Se levanta la tapa del autoclave y se dejan enfriar los frascos a la temperatura ambiente. A partir de aquí se procede como se ha indicado en el caso de la hidrólisis suave a la presión atmosférica.

RESULTADOS.—Del examen de las curvas correspondientes a los sólidos extraídos (figs. 1 y 2) se deduce que, aun en las condiciones más suaves, se extraerá una fracción con relativa facilidad, quedando otra fracción pentosánica que ofrece gran dificultad a la hidrólisis bajo las condiciones más enérgicas ensayadas. Con una hora de tratamiento y ácido del 3 por 100 se extrae alrededor del 34 por 100 a 100°C. El efecto de aumentar la temperatura hasta 121°C. y el tiempo de ataque hasta 6 horas se traduce simplemente en un 10 por 100 de aumento en la extracción de sólidos. En el intervalo de 0 a 1 por 100 (hidrólisis a 121°C.), pequeños incrementos en la concentración de ácido, se manifiestan en considerables aumentos en la extracción de sólidos; las

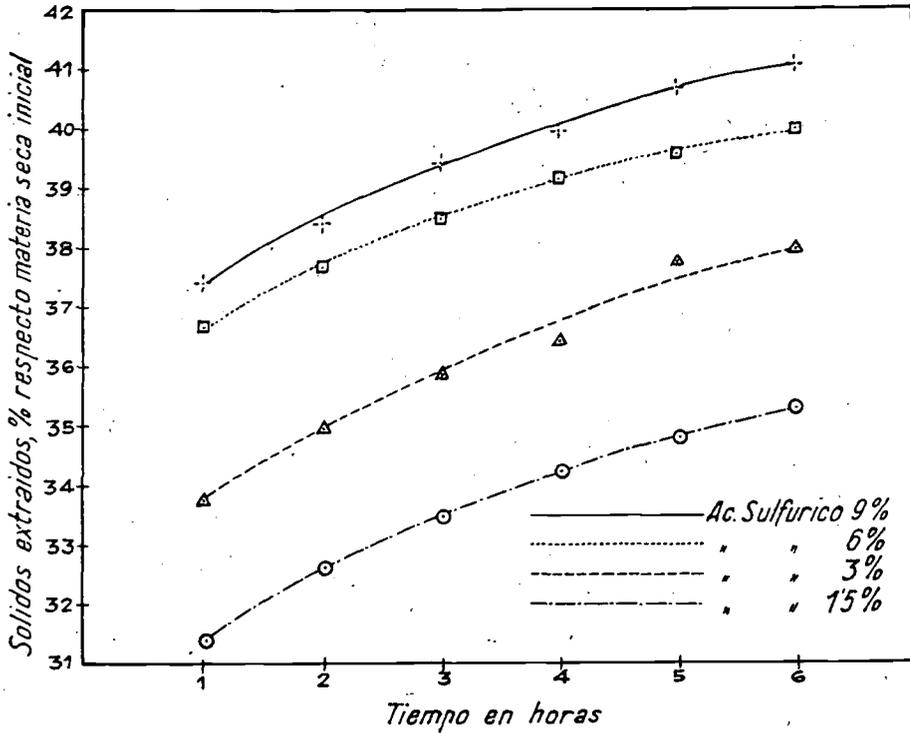


Fig. 1.-Hidrólisis a 100°C. Dependencia entre los sólidos totales extraídos, la concentración de ácido y el tiempo de ataque.

pendientes de las curvas se aproximan a los 90° y son tanto más próximas a este valor límite cuanto mayor es el tiempo de ataque; a partir de la concentración 1 por 100 se inicia ya claramente una disminución de las pendientes, las cuales, a partir de la concentración 3 por 100, tienen un valor muy próximo a 0°. Estas variaciones en el coeficiente angular se hacen más pronunciadas cuanto mayor es el tiempo de ataque. El aumento de los sólidos extraídos, debido a un incremento en dicho tiempo de ataque para una concentración determinada de ácido, va haciéndose paulatina y proporcionalmente menor, como se ve por el apretamiento del haz de curvas en la parte superior del gráfico, y también se hace menor este efecto al considerar concentraciones mayores de ácido, puesto que en tales condiciones disminuye la cantidad de sólidos residuales fácilmente extraíbles.

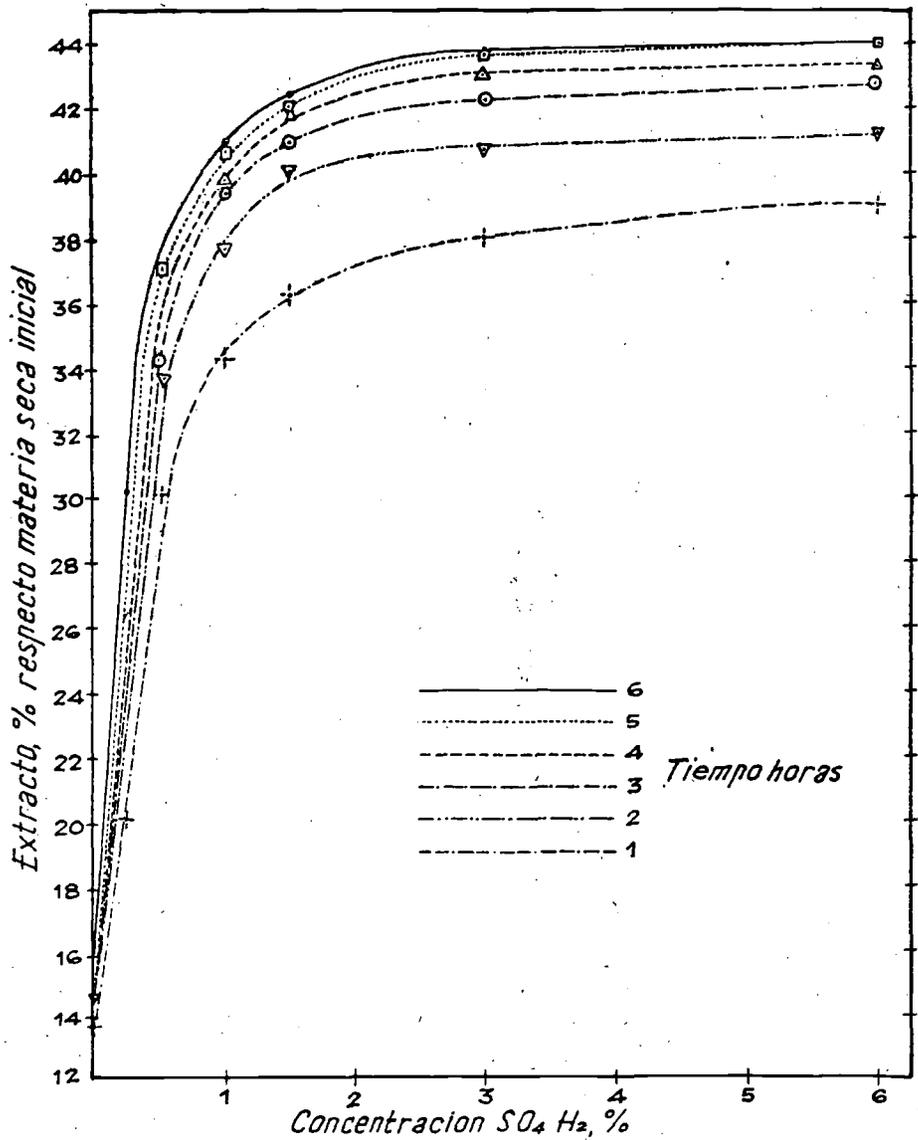


Fig. 2.- Hidrólisis a 121°C . Sólidos extraídos al variar el tiempo y la concentración de ácido

Por comparación de los resultados obtenidos en las prehidrólisis a 100°C y a 121°C, se llega a la conclusión general de que al aumentar la temperatura se obtienen efectos similares con tiempos y concentraciones de ácido menores. La influencia de la temperatura queda más patente en la extracción de las pentosas que en el ataque de la celulosa; ésta requiere, para hidrolizarse bajo las concentraciones de ácido experimentadas, temperaturas más elevadas.

Para iguales rendimientos en pentosas la formación de furfurool es algo mayor a 121°C.

Los rendimientos máximos obtenibles en reductores y pentosas son prácticamente los mismos a 100°C y 121°C. La diferencia estriba en que a 121°C los límites de tiempo y concentración de ácido, entre los que están comprendidos los máximos, son más estrechos.

Igualmente el límite máximo de fermentescibles potenciales (celulosa) en los residuos es el mismo.

CONDICIONES ÓPTIMAS.—El criterio a seguir en la elección de las condiciones óptimas será distinto según la aplicación que se pretenda dar a los productos de la prehidrólisis. Si es celulosa lo que se desea obtener, el estado de degradación de la misma, así como su contenido en pentosanas después de los posteriores tratamientos para la obtención de la misma, son los factores a considerar; de interesar una celulosa lo más exenta posible de pentosanas (celulosa para viscosa, por ejemplo), no se daría preferencia a la obtención en los líquidos de hidrólisis de un máximo de pentosas con la menor formación posible de furfurool, sino que se elegirían las condiciones más energéticas compatibles con una degradación tolerable de la celulosa. Para esta finalidad tendrían que completarse las experiencias determinando sus constantes físico-químicas y el contenido en pentosanas una vez sometida a los procesos finales de obtención.

Si la intención es obtener glucosa, sometiendo el residuo lignocelulósico a una sacarificación total, sería conveniente eliminar lo más completamente posible las pentosanas para evitar posibles interferencias en el proceso final de cristalización de la glucosa.

Desde el punto de vista de la obtención de un máximo de hidratos de carbono útiles para procesos de fermentación, y este es nuestro propósito inicial, las observaciones que hemos resaltado al tratar de la influencia de las variables tiempo y concentración de ácido en la extracción de las pentosas, nos han inducido a considerar como condiciones óptimas las correspondientes a valores mínimos de las dos variables indicadas para cada temperatura, a partir de los cuales la cantidad de pentosas reales presentes en el líquido de hidrólisis representa un 80 por 100 de las correspondientes a la composición ini-

cial de la paja. En la Tabla III se dan las condiciones óptimas desde el punto de vista indicado.

TABLA III
Condiciones óptimas

Tiempo h	100°C Conc. SO ₄ H ₂ %	Tiempo h	121°C Conc. SO ₄ H ₂ %
2	9	1	3
3	6	2	1'5
5	3	5	1

III

PREHIDROLISIS DE LA CASCARILLA DE ARROZ

Como sucede con otros materiales de este tipo, el camino adecuado para su mejor aprovechamiento es la extracción previa de las pentosas mediante una hidrólisis suave, para someter luego el resto lignocelulósico a una hidrólisis fuerte que sirve para separar la celulosa en forma de glucosa.

Ambos caldos, ricos en pentosas y hexosas, respectivamente, pueden emplearse para su cristalización o para su fermentación como hemos indicado anteriormente.

Algunos investigadores se han ocupado en los últimos años de este problema. YANOVSKY (10) realiza un estudio cuantitativo de la extracción de la hemicelulosa de la cascarilla de arroz ensayando diversas concentraciones de ClH y sosa a 80 y 100°C durante un tiempo único de 3 h. Desechando el filtrado, sigue el curso de la extracción única-

(10) E. YANOVSKY.—*Ind. Eng. Chem.*, 31, 95 (1939).

mente por determinación de las pentosanas en el residuo, obteniendo en ambos casos curvas uniformes. Con ácido clorhídrico 5'1N a 80°C consigue extraer el 93'6 por 100 de las pentosanas presentes en la materia original y a 100°C, el 93'3 por 100 con ácido clorhídrico 2'4N. Llega a la conclusión de que la extracción alcalina no es tan compleja como la ácida, pues a 80°C con sosa 2'9N extrae únicamente el 63'6 por 100 de las pentosanas originales y a 100°C con sosa 2'5N, el 71'8 por 100, no consiguiendo en ninguno de los dos casos mayores rendimientos con el empleo de soluciones alcalinas más concentradas.

Kao (11) experimenta distintas concentraciones de ácido sulfúrico en la producción de pentosas a partir de la cascarilla. Opera a la presión atmosférica y determina los rendimientos por análisis de los reductores en el líquido de hidrólisis. Consigue los máximos resultados con ácido al 10 por 100, siendo el rendimiento de 7'85 por 100 (ó 41 por 100 del teórico).

SAMEC, FERLAN y PAJK (12) estudian la sacarificación total de la cascarilla. Primeramente tratan con ácido sulfúrico del 85 por 100 y después diluyendo hasta una concentración del 10 por 100, hidrolizan a 100°C durante una hora. Alcanzan rendimientos en reductores del 60 por 100 referidos a materia orgánica original.

BERTRAND y BROOKS (13) estudian la obtención del furfurool con ácido diluido, alcanzando rendimientos del 6'9 por 100. LEÓN y REYES (14) determinan las condiciones óptimas de obtención del furfurool con el empleo de distintas concentraciones de ácido sulfúrico. MINER y BROWLES (15) tienen patentado un método de obtención de furfurool a partir de diversos residuos agrícolas, entre los que se encuentra la cascarilla de arroz; obtienen rendimientos del 10 por 100.

Sin embargo, los factores que intervienen en estas hidrólisis son muy complejos y se sentía la necesidad de un tratamiento sistemático del problema con un criterio menos simplista, que tuviera en cuenta algunos otros factores.

De modo análogo al caso de la paja, en el plan que nos proponemos desarrollar para el estudio del aprovechamiento de la cascarilla de arroz, constituye esta primera parte la investigación sobre las condiciones óptimas de extracción de pentosanas con mínimo ataque de la celulosa y mínima destrucción de azúcares hidrolizados. Hemos

(11) P. M. KAO.—*Golden Sea J.*, 6, 13 (1944); *C. A.* 42, 5.855 (1948).

(12) M. SAMEC, F. FERLAN y A. PAJK.—*Akad. Znanosti Umetnosti Kem. Lab. Kem. Studije*, 52-75 (1947).

(13) G. BERTRAND y G. BROOKS.—*Comp. Rend.*, 214, 295 (1942).

(14) A. I. LEÓN y R. O. REYES.—*Univ. Philipp. Nat. and Sci. Bull.*, 6, 193 (1938).

(15) C. SH. MINER y BROWLES.—*The Quaker Oats Company E. P.* 203.691 *F. P.* 570.531; *C. I.* 1.245 (1925).

considerado como variables, concentración de ácido, temperatura y tiempo, manteniendo constantes la relación sólido-líquido y el tamaño de las partículas.

El plan que se sigue en este trabajo, los datos analíticos para el control de las hidrólisis, las relaciones entre ellos y cálculo, son los mismos que se han descrito anteriormente para el mencionado estudio de la paja.

Nuestros trabajos han sido realizados con la cascarilla correspondiente a la variedad de arroz denominado Benloch, cuya composición se indica en la tabla IV, juntamente con las encontradas por otros investigadores analizando otras variedades.

T A B L A I V

ANALISIS DE CASCARILLA DE ARROZ

	Arroz	Yanovsky	Kihara	Court.	Kao	Old	Chowdhury	Joachim
	Benloch	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
Humedad	10'00	8'25	3'74	—	8'1	9'03	—	11'35
Cenizas	17'60	21'3	17'03	21'41	18'5	22'29	13'6	17'43
Extracto alcohol benceno.	1'20	—	1'33	—	—	—	—	—
Proteínas (N × 6'25) ...	2'00	—	6'06	2'86	3'0	1'79	—	3'0
Pentosanas	21'95.	20'9	16'94	19'32	18'1	—	—	—
Celulosa Cross-Bevan ...	41'22	—	35'48	—	39'1	—	43'7	—
Pentosanas en id.	29'50	—	—	—	—	—	—	—
Cenizas en id.	0'55	—	—	—	—	—	—	—
Celulosa libre de pento-	—	—	—	—	—	—	—	—
sanas	28'97	—	—	—	—	—	—	—
Lignina	32'88	—	—	—	—	—	39'2	—
Cenizas en id.	30'80	—	—	—	—	—	—	—
Reductores potenciales ...	57'80	—	—	—	—	—	—	—
Reductores fermentescibles.	38'3	—	—	—	—	—	—	—
Soluble en agua fría ...	—	—	7'53	—	—	—	—	—
Soluble en agua caliente.	—	—	20'88	—	—	—	—	—
Total carbohidratos ...	—	—	27'25	—	—	25'79	—	25'83
Grasa	—	—	—	0'92	0'9	—	—	1'26
Fibra cruda	—	—	—	38'43	—	40'67	—	40'22
Extracto etéreo	—	—	—	—	—	0'44	—	—

- (1) E. YANOVSKY.—*Ind. Eng. Chem.*, 31, 95 (1939).
 (2) Y. KIHARA.—*J. Agr. Chem. Soc. Japan*, 19, 577 (1943); C. A. 43, 1117 (1949).
 (3) A. B. COURT.—*The Rice Journal*, 52, 17 (1949).
 (4) P. M. KAO.—*Loc. cit.*
 (5) A. N. OLD.—*Apr. N. S. Wales*, 51, 27 (1940); C. A. 3834 (1940).
 (6) J. K. CHOWDHURY, CHARMORRY Y GHOSH.—*J. Indian. Chm. Soc.*; *Ind. News Ed.*, 10, 4 (1947); C. A. 6473 (1948).
 (7) A. W. R. JOACHIM Y S. KANDISH.—*Trop. Agr. (Ceilan)*, 70, 195 (1928); C. A. 263 (1941).

En la comparación de los datos de los diferentes autores se ha de tener en cuenta que concurren una serie de factores, como son: métodos utilizados en el análisis, variedades empleadas, composición de los suelos sobre los que se han desarrollado, etc., que afectan sensiblemente a los valores obtenidos. Se observa en esta cascarilla un contenido en pentosanas algo superior a los restantes, y es digno de mención el hecho de que gran parte de las mismas quedan unidas a la celulosa CROSS-BEVAN.

RESULTADOS.—Los resultados obtenidos en cada una de las condiciones estudiadas quedan comprendidos en los gráficos 3 y 4, los cuales discutiremos en los párrafos siguientes. Para su mejor relación los resultados se han homogeneizado refiriéndolos siempre a materia seca inicial, y los correspondientes a pentosanas y pentosas los damos como xilosa.

Las figs. 3 y 4 representan la variación del % de sólidos extraídos en función de la concentración del sulfúrico y del tiempo, a 100°C y 121°C, respectivamente. A 100°C se observa un crecimiento regular del por 100 de sólidos extraídos al aumentar la concentración de ácido,

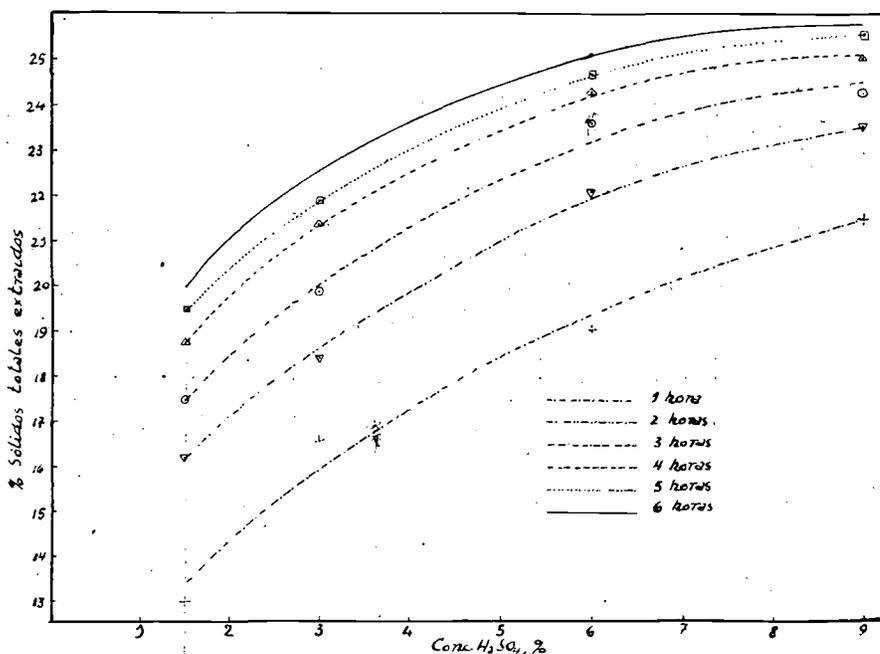


Fig 3 Hidrólisis a 100°C Sólidos Totales extraídos

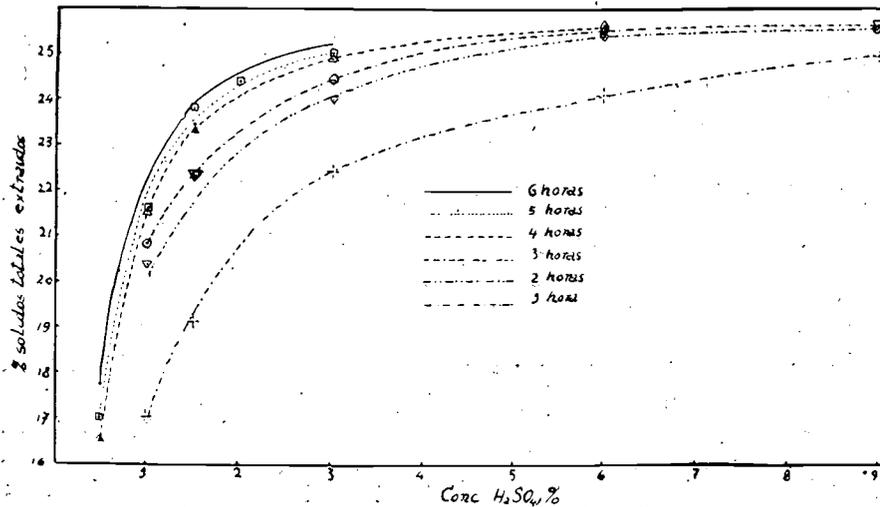


Fig 4 Hidrólisis a 121°C Sólidos totales extraídos

e igualmente que para los ataques más prolongados, el incremento del tiempo tiene un efecto menor en el por 100 hidrolizado.

Observando la fig. 4, correspondiente a 121°C, se deduce que existe en la cascarilla una fracción de sólidos fácilmente extraíble, puesto que en las condiciones más suaves ensayadas (conc. de ác. 1 por 100 y una h. de ataque), se separa ya el 66 por 100 del máximo extraído en las condiciones más enérgicas (ác. del 9 por 100 y 3 h.). En la zona de más baja acidez una pequeña variación en la misma da lugar a un aumento relativamente grande en el por 100 de sólidos extraídos. Este efecto se va haciendo paulatinamente menor, hasta que en la zona de mayor acidez es casi nulo, llegándose a extraer un máximo comprendido entre el 25 y 26 por 100 del material de partida.

IV.

APROVECHAMIENTO DE LOS CALDOS DE PREHIDROLISIS PARA LA OBTENCION DE LA XILOSA PURA CRISTALIZADA (16)

Siguiendo los trabajos iniciados en este Departamento sobre las posibilidades de aprovechamiento de los residuos del arroz, se ha planteado el problema de dar aplicación a los líquidos de prehidrólisis de la paja. Las directrices fundamentales posibles son: a) emplear los hidrolizados como sustratos para procesos fermentativos; b) obtener xilosa cristalizada, principal azúcar resultante de la hidrólisis suave de la fracción pentosánica de la paja; c) obtención de furfurool.

Vamos a describir los resultados obtenidos en la obtención de xilosa.

ANTECEDENTES.—La enorme abundancia de esta pentosa en la Naturaleza es desde mucho tiempo un agudo aliciente para las investigaciones sobre su obtención y utilización industrial.

Desde este punto de vista el problema ha sido tratado por HUDSON y HARDY (17) y SHERRARD y BLANCO (18), cuyos métodos no son, sin embargo, industrializables.

LA FORGE y HUDSON (19), trabajando con zuros de maíz, exponen las ventajas de realizar antes de la hidrólisis ácida una extracción previa con agua a temperatura elevada para eliminar la mayor parte de las gomas junto con otras sustancias solubles en tales condiciones.

Hasta el presente la extracción previa con agua se ha adoptado generalmente como fase primera en la obtención de xilosa de los residuos agrícolas. Las variantes se manifiestan principalmente en los métodos de purificación de los hidrolizados. La solución ideal sería

(16) J. M. VIGUERA, B. LAFUENTE, E. PRIMO.—«Aprovechamiento industrial de los subproductos del arroz. IV. Xilosa de la paja». Loc. cit.

(17) HUDSON y HARDY.—*J. Am. Chem. Soc.*, 39, 1.038 (1917).

(18) SHERRARD y BLANCO.—*J. Ind. Chem.*, 13, 61 (1921).

(19) LA FORGE y HUDSON.—*J. Ind. Eng. Chem.*, 10, 925 (1918).

llegar por un procedimiento económico a conseguir un líquido constituido exclusivamente por xilosa en solución acuosa. HALL, SLATER y ACREE (20) dan un primer paso hacia esta meta, realizando un tratamiento ácido en frío antes de la hidrólisis con sulfúrico y neutralizando después éste con carbonato cálcico hasta pH 2'8-3, con lo que consiguen un mínimo de sales en solución. La xilosa, obtenida después de dos tratamientos con carbón activo, contiene 3-4'5 por 100 de cenizas. Estos mismos investigadores proponen una neutralización con $\text{Ba}(\text{OH})_2$ para reducir aún más electrolitos disueltos.

SCHREIBER, GEIT, WINGFIELD y ACREE (21) neutralizan con lechada de cal hasta pH 2'8 y, sin decoloración alguna, concentran hasta densidad de 1'28; separan por filtración el precipitado de sulfato cálcico formado y concentran hasta densidad de 1'350 a 45-50°. Estos investigadores, con cristalización en movimiento, previa siembra y controlando la disminución de temperatura, consiguen completarla en cuarenta horas con muy buenos rendimientos; la cristalización en reposo dura de quince a treinta y cinco días, y los rendimientos son más bajos; el contenido en cenizas de la xilosa obtenida es del 1-2 por 100. Luego han de recurrir a una segunda cristalización en agua para obtener un producto de aceptable pureza.

FIRSTENBERGER (21 bis) consigue una buena purificación de los hidrolizados por defecación con cal y fosfórico.

Los líquidos de prehidrólisis de la paja de arroz (previa extracción acuosa en caliente) contienen, aparte de la xilosa, que constituye el componente principal, una multitud de impurezas, entre las que figuran diversos azúcares, una concentración respetable de sulfato cálcico procedente de la neutralización y otras sales solubles formadas en el tratamiento con sulfúrico y procedentes de iones metálicos unidos a grupos ácidos del material original que no se eliminan en el previo tratamiento acuoso. Estos tipos de impurezas son los factores que más interfieren en el proceso final de cristalización. Y esta dificultad no es específica para el caso de la xilosa; es general en cualquier proceso que implique la cristalización de un azúcar y de sobra son conocidos sus molestos efectos en la industria azucarera.

En el trabajo anterior sobre prehidrólisis de la paja de arroz, vimos cómo en las condiciones óptimas pasaba al líquido de hidrólisis una buena proporción de azúcares fermentescibles: 6-8 por 100 de la materia tratada, que viene a constituir el 20-25 por 100 de la totalidad de las substancias reductoras en el caldo. La notable proporción de

(20) HALL, SLATER y ACREE.—*Bur. Stand. J. Res.*, 4, 329 (1930).

(21) SCHREIBER, GEIT, WINGFIELD y ACREE.—*Ind. Eng. Chem.*, 22, 497 (1930).

(21 bis) FIRSTENBERGER.—*Iowa State Coll., Sour. of Sci.*, XVIII, 27 (1943-44).

estos azúcares es, para los efectos de cristalización de la xilosa, una sería impureza y hemos considerado fundamental su eliminación. Un procedimiento sencillo y eficaz nos lo ofrece la fermentación selectiva mediante levadura comercial. Así hemos conseguido una solución azucarada en la que los fermentescibles sólo representan del 1 al 2 por 100 de la totalidad de azúcares presentes, y esta depuración repercute muy favorablemente en el proceso final de cristalización, como puede verse en los resultados.

Para la eliminación de las sales en solución, en estos hidrolizados de paja hemos aplicado con éxito las técnicas de intercambio iónico, que en el transcurso de los últimos años han sido muy estudiadas en la industria azucarera.

Empleamos un sistema de dos columnas que contienen Zeo-Karb y De-Acidite, respectivamente, eliminándose en la primera los cationes, dando un efluente ácido cuyos aniones se eliminan en la segunda, quedando el líquido neutro.

Con el empleo de las resinas de intercambio iónico después de la fermentación selectiva conseguimos unos líquidos de elevada pureza, de conductividad similar a la del agua destilada, en condiciones inmejorables para la concentración y cristalización. Además, en el paso a través de las resinas se consigue una eficaz decoloración y se obtienen unos líquidos incoloros como el agua, que dan luego cristales de xilosa blancos como la nieve y de gran pureza, sin necesidad de recurrir a carbones decolorantes ni a recristalizaciones.

DATOS EXPERIMENTALES.—Modo de operar:

I. *Pretratamiento e hidrólisis.*—La paja empleada procede de la variedad de arroz Benloch. Sometida a un tratamiento mecánico de pulverización y tamizado, se recoge la porción comprendida entre los tamices núms. 22-30. Se carga un balón Pyrex de 5 l. con 300 gr. de paja y 3.600 c. c. de agua (relación 1/12) y se introduce en un autoclave corriente de esterilización, en el que se somete a un tratamiento térmico a dos atmósferas durante dos horas. Terminado el pretratamiento se procede a un lavado intenso con agua en un Buchner, hasta que las aguas de lavado aparezcan completamente incoloras. Se carga de nuevo el matraz con el material lavado y escurrido y se agregan agua y ácido sulfúrico, de tal forma que la relación sólido-líquido resulte aproximadamente 1/10, y la concentración de ácido, del 1'5 por 100. Se realiza entonces la hidrólisis en el autoclave a una atmósfera de presión durante dos horas y se separa por filtración el líquido de hidrólisis; se escurre bien la torta de residuo y se lava con el agua que se ha de emplear en la hidrólisis siguiente.

II. Tratamiento del extracto:

a) Neutralización y concentración preliminar.—Los líquidos de hidrólisis se neutralizan con cal apagada hasta pH 3-3'5. Se separa el precipitado de sulfato de calcio formado por filtración y se lava dos veces con poca agua.

b) Fermentación.—El líquido concentrado hasta 5-6 por 100 de sólidos (determinados por lectura en el refractómetro), se neutraliza hasta pH 5'8. Se agregan 0'1 por 100 de urea y 0'05 por 100 de fosfato monopotásico como alimentos. Se inocula con el 1'5 por 100 de levadura comercial (aproximadamente 0'37 por 100 de levadura seca) y se reparte en matraces de un litro, a razón de 250 c. c. en cada uno. Se fijan en la plataforma de un agitador horizontal (50 ciclos por minuto y 10 cms. de desplazamiento) y se tapan con tapones de goma provistos de válvula Bunsen. La fermentación se da por terminada a las cuarenta y ocho horas. La levadura es separada por decantación y filtración.

c) Desmineralización.—La eliminación de los iones de la solución se realiza mediante un sistema de intercambio iónico Zeo-Karb-De-Acidite.

El esquema del aparato empleado se ve en la figura 5.

El tubo A contiene Zeo-Karb; su diámetro interior es de 3'9 centímetros, y su altura de 90 cms.

El volumen ocupado por el cambiador gelificado en A es sólo de 540 c. c., y en B, de 270 c. c. (volumen B & D'), quedando el resto de la columna libre para el lavado a retroceso.

En la probeta P se coloca el líquido a pasar.

La regeneración del cambiador de cationes se hace pasando 900 c. c. de solución de SO_4H_2 al 2 por 100, con velocidad de paso de 30 c. c./m.

La del cambiador de aniones se hace pasando 500 c. c. de solución de NaOH al 1 por 100, con velocidad de paso de 20 c. c./m.

A la regeneración sigue el lavado con agua destilada: la primera fase del lavado, lavado lento, se realiza a la misma velocidad de paso que la regeneración, durante veinte minutos; en la segunda fase, lavado rápido, la velocidad de paso aumenta a 60-80 c. c./m., hasta que el análisis dé una concentración de regenerante inferior a 15 p. p. m.

Después del lavado las torres quedan dispuestas para el paso de los caldos.

Las tomas de muestras para el control analítico se realizan por las llaves L-1 y L-2.

(*) Volumen después del lavado a retroceso y escurrido.

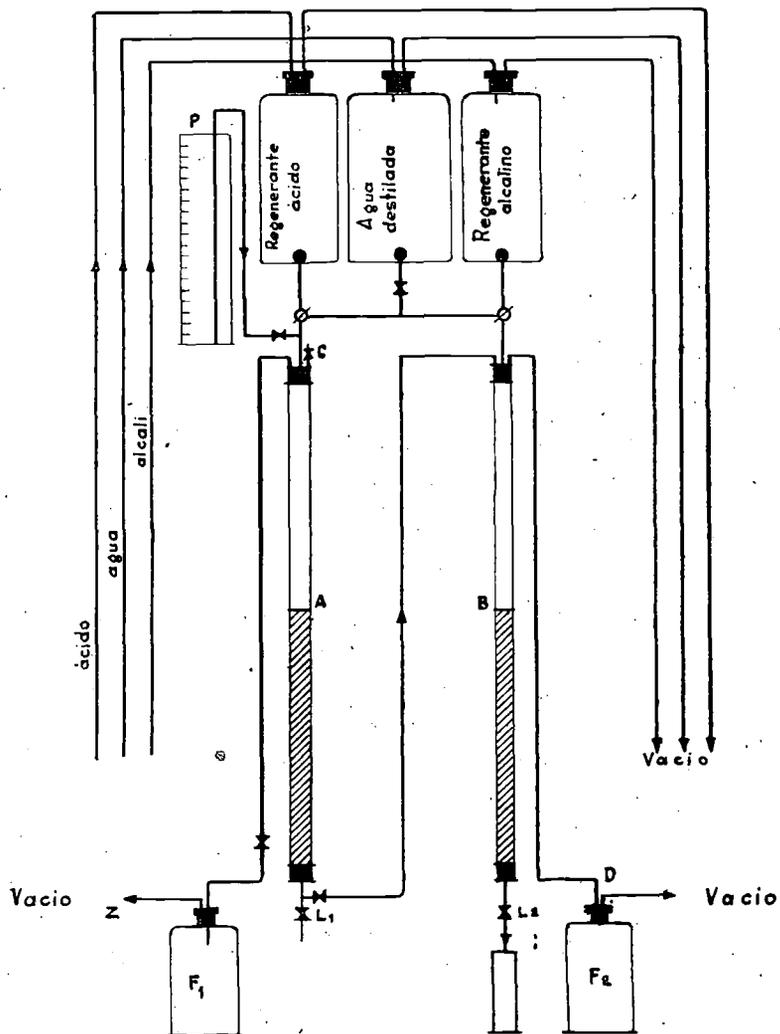


Fig. 5.—Diagrama del proceso de desmineralización de los hidrolizados de paja de arroz

Las muestras no se toman simultáneamente en L-1 y L-2, sino que se tiene en cuenta el desplazamiento del volumen libre de las columnas y el de drenaje de las resinas para que las tomas 1 A y 1 B, 2 A y 2 B, etc., correspondan a la misma zona del flujo líquido.

En L-1, a partir de la primera, se toman muestras de 10 c. c. cada 190 c. c. pasados, y en L-2 cada 90 c. c. pasados, lo cual se controla por medida en la probeta P y por líquido efluente recogido.

La velocidad de paso se procuró mantener constante y dió una media de 7'25 c. c./minuto.

El flujo se inicia sifonando el sistema por succión en C; luego la velocidad se regula mediante las llaves de paso.

Terminado el proceso desmineralizador, y antes de la regeneración para la operación siguiente, se realiza un lavado a retroceso durante diez minutos con expansión del volumen de la resina del 50 al 100 por 100, succionando en Z y D, y penetrando el agua por L₁ y L₂. Los frascos F₁ y F₂ son de seguridad.

d) **Cristalización.**—Los caldos fermentados y desionizados se concentran a vacío hasta densidad 1'36 a 48° C. Se dejan cristalizar en reposo, enfriando hasta 40° C., sembrando unos cristales de xilosa pura a esta temperatura y dejando enfriar hasta la temperatura ambiente, que se mantenía en los 30° C.

La marcha de la cristalización se controla por medidas del índice de refracción sobre una gota de jarabe. Cuando éste permanece invariable se da por terminada aquélla.

Los cristales se separan centrifugando en una centrífuga de laboratorio, en cuyos tubos se acoplan unos cestillos de tela metálica sosteniendo otros de tela de hilo.

Se centrifuga siempre a 3.000 r. p. m. durante diez minutos, con un diámetro de centrifugación de 12 cm.

DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS.—La fermentación selectiva y la desionización han mejorado en gran proporción los rendimientos y las condiciones de la cristalización de la xilosa.

La fermentación previa reduce los reductores fermentescibles del 20-25 por 100 al 1-2 por 100 de los reductores totales en el caldo.

En la desmineralización se logra una gran disminución de las cenizas, como se desprende de las conductividades inicial y efluente. Por ser muy grande la cantidad de cenizas iniciales (principalmente SO₄Ca), la velocidad de paso se ha mantenido muy por de bajo de la usual en la desionización del agua.

En la práctica industrial deberán emplearse tres pares de columnas en serie, utilizando el sistema de contracorriente, y con ello podrá forzarse la velocidad de flujo y se obtendrá una perfecta desionización y decoloración en un solo paso.

También es interesante el hecho del gran poder decolorante de dichas resinas para estos caldos, el cual hace innecesarios los tratamientos corrientes por carbones activos.

Considerando, para una referencia comparativa, como índice de pureza la relación entre reductores, como xilosa, y los sólidos totales por refracción, resulta:

Jarabe fermentado y pasado por las torres	98'8
Jarabe no fermentado y pasado por torres	89'6
Jarabe no fermentado y no pasado por torres	79'9

Las ventajas del doble proceso de fermentación y desmineralización se ponen de manifiesto en los resultados de la cristalización y se traducen en mayor velocidad de cristalización, mayor rendimiento, mayor pureza de la xilosa obtenida y mayor facilidad de centrifugación (humedad de las xilosas centrifugadas en las mismas condiciones).

V

APROVECHAMIENTO DE LOS CALDOS POR FERMENTACION

PREPARACIÓN DE LEVADURAS ALIMENTICIAS. ANTECEDENTES.—Las primeras noticias sobre el empleo de las levaduras como alimentos datan de la primera guerra mundial, durante la cual Alemania se preocupó en gran manera sobre la síntesis biológica de proteínas, con el fin de poder compensar el déficit que de ellas iba notándose en la alimentación humana y animal. Estos trabajos fueron realizados en el «Institut für Garungsgewerbe», de la Universidad de Berlín, en la cual se investigó sólo, primeramente, el aprovechamiento de las levaduras residuales de las fábricas de cerveza, estudiándose las condiciones óptimas para la producción de una levadura prensada apta para la alimentación del hombre y los animales.

Así, en el año 1939, de las 555.000 Tm. de levadura prensada que se produjeron, solamente 50.000 fueron utilizadas por la industria como tales, y el resto, una vez seco, proporcionó unas 100.000 Tm. de pienso muy apto para la alimentación y con un equivalente a 50.000 toneladas métricas de proteínas brutas.

Anteriormente a esta fecha (1939) fueron realizados muchos trabajos, iniciados por FINK, y col. (22), con el fin de buscar otras levaduras que pudiesen multiplicarse en otros medios fácilmente asequibles, a ser posible residuos industriales de escaso valor, y que fueran aptas para la alimentación. En el mismo año 1939 ya se produjeron 39.000 Tm. de levadura-pienso utilizando como medio de cultivo azúcares de madera, lejías sulfíticas (subproducto de las fábricas de papel) y mostos de patata, y como levadura la *Toroula utilis*, que se adapta muy bien a todos estos residuos.

Así como la primera guerra mundial obligó a Alemania a ocuparse seriamente del aprovechamiento de desechos para su transformación en alimentos de alto valor nutritivo, en el resto de Europa sucedió algo análogo a raíz de la segunda guerra, datando de esta fecha (1939-40) los primeros trabajos realizados sobre este tema, tanto en Inglaterra como en Estados Unidos.

En nuestra patria estas investigaciones fueron iniciadas después de la guerra de liberación, en 1940, mereciéndose destacar la labor realizada por la Sección de Fermentaciones del Instituto Cajal, dependiente del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (23), y la del Laboratorio de Investigación de la Empresa Nacional «Calvo Sotelo».

Las materias primas de que se dispone en España difieren de las de Centroeuropa, ya que ni el aprovechamiento de líquidos sulfíticos de la industria del papel, ni los azúcares de madera, ni las melazas de azúcar representan en nuestro país un residuo industrial utilizable, debido a que: en primer lugar, hay muy pocas papeleras que trabajen por aquel procedimiento; las melazas de azúcar tienen ya de por sí salida, la cual les da un valor incompatible para el uso que nos ocupa, y lo mismo sucede con la madera.

Las materias primas elegidas deben ser muy abundantes, de coste ínfimo y, a ser posible, que no tengan otra salida en la industria. Esto por lo que respecta al substrato. En cuanto a la levadura elegida, debe reunir las condiciones de tener un escaso o nulo poder fermentativo (levadura para crecimiento), gran capacidad en la fijación del nitrógeno suministrado en forma de sales amónicas, máximo aprovechamiento de las materias nutritivas, rapidez e intensidad de crecimiento en el líquido que ha de servir de materia prima y riqueza de las células en microfactores vitamínicos y proteínas.

(22) H. FINK, R. LECHNER y HEINICKE.—*Biochem. Zeitschr.*, 283, 71 1.935.

(23) J. MARCILLA y colaboradores.—«La fabricación de «levaduras-pienso» a partir de los rizomas tuberosos de gamones («*Asphodelus*») espontáneos en España»: *Publicaciones del Instituto Nacional de Investigaciones Agronómicas*. Cuaderno 82. Mayo de 1947.

Entre los materiales encontrados que reúnan estas condiciones pueden citarse plantas y residuos industriales de valor actual mínimo o nulo, como tubérculos de los gamones (*Asphodelus*), cuyos bulbos poseen una gran riqueza en sustancias sacarificables; los alpechines, producto residual de las almazaras de aceitunas; pajas y tallos diversos, zuros de maíz, sarmientos, etc. Como planta cultivada susceptible de aprovechamiento para la síntesis de las proteínas se ha estudiado la pataca, debido a la enorme proporción de sustancias sacarificables y al hecho de que las tortas que resultan del prensado para obtener los jugos se muestran como excelentes piensos complementarios de la levadura.

En este Departamento de Química Vegetal hemos estudiado el aprovechamiento para este objeto de los prehidrolizados de paja y cascarilla de arroz, subproductos producidos en grandes cantidades en esta región y que pueden ser de importancia para la economía nacional.

VI

RESULTADOS OBTENIDOS CON EL CRECIMIENTO DE LEVADURAS EN HIDROLIZADOS DE CASCARILLA DE ARROZ (24)

En el plan general que nos hemos trazado sobre las posibilidades del aprovechamiento industrial de los residuos del arroz, nos ocupamos ahora de los primeros resultados obtenidos en el crecimiento de la «*Torula utilis*» a expensas de los azúcares resultantes en la prehidrólisis de la cascarilla de arroz.

OBTENCIÓN Y TRATAMIENTO DE LOS HIDROLIZADOS.—La cascarilla empleada procede, como en los anteriores trabajos, de la variedad de arroz Benlloch. Para la obtención de los caldos se ha operado sobre cascarilla triturada en un molino de martillos. Las condiciones de hidrólisis adoptadas son las siguientes: ácido sulfúrico al 3 por 100;

24) J. M. VIGUERA, E. PRIMO, A. CASAS, B. LAFUENTE y A. CARIDAD.—XXII Congreso Internacional de Química Industrial. Barcelona, 1949.

relación sólido-líquido, 30/100; temperatura, 121° C.; tiempo, dos horas; se ha empleado para ello un autoclave corriente de esterilización en el que se introducía un matraz Erlenmeyer de tres litros, con la cascarilla y líquido ácido, en la relación indicada.

A continuación se da un ejemplo de los resultados del tratamiento ácido:

Pentosas en la cascarilla no tratada	22'6 %
Pentosas en el residuo	3'4 »
Pentosas en el hidrolizado	18'2 »
Furfurol libre en el hidrolizado	1'2 »
Reductores totales en el hidrolizado	23'3 »
Concentración de reductores en id.	6'0 »

Los tantos por ciento de pentosas, furfurol y reductores se dan como xilosa respecto a materia seca inicial.

Los hidrolizados obtenidos, una vez neutralizados con cal, se concentran al vacío hasta un contenido en reductores del 18-20 por 100. Con la concentración se pretende separar gran cantidad de sales cálcicas, que podrían precipitar durante el proceso de crecimiento de la levadura, falseando los resultados analíticos, como hemos tenido ocasión de comprobar, y al mismo tiempo se elimina el furfurol.

Ningún otro tratamiento se realizó, excepto la dilución hasta el 1 por 100 de azúcares y la adición de los alimentos minerales.

El concentrado utilizado tenía las características siguientes:

Reductores totales (como glucosa)	18'5 %
Pentosas (como xilosa)	15'1 »

PROCESOS DE DESARROLLO.—En estas primeras experiencias se desea comprobar principalmente hasta qué punto los hidrolizados de cascarilla son aptos para el desarrollo de la «*Torula utilis*». En las primeras experiencias empleamos una baja concentración de azúcares (1 por 100) para facilitar la proliferación.

La levadura empleada es una cepa de «*Torula utilis*» procedente de la colección de la Sección de Fermentaciones del Instituto «Ramón y Cajal» (Madrid).

De las multiplicaciones realizadas reseñamos tres ejemplos que nos parecen más típicos. Los dos primeros se han verificado en hidrolizados a los que se adicionó una proporción de caldo de malta, con el fin de suministrar factores de crecimiento; la última, con hidrolizado de cascarilla exclusivamente.

SIEMBRA.—Se prepara mediante tres pasos sucesivos sobre caldo de

malta con 1'5 por 100 de reductores. En la preparación de la siembra para el desarrollo III se han realizado, además, tres pasos sobre caldo de cascarilla al 1 por 100. Después del último paso se centrifuga y lava la levadura.

La cantidad sembrada es tal que se obtenga una concentración inicial de levadura húmeda del 0'75 por 100 al 1 por 100 en el caldo (del 0'15 por 100 al 0'2 por 100 aproximadamente en levadura seca).

El caldo inicial, una vez preparado, tenía la composición siguiente:

Azúcares (como glucosa)	1'00	%
Nitrógeno	0'057	»
Fosfato monopotásico	0'05	»
Sulfato magnésico	0'02	»

El nitrógeno procede, en los desarrollos I y II, de sulfato amónico, más el contenido en 150 cm.³ de caldo de malta (1'5 por 100 de reductores), que se adicionaron en la preparación del caldo de cultivo; en el desarrollo III, exclusivamente de sulfato amónico.

MARCHA DE LAS MULTIPLICACIONES.—Puede verse en las tablas V, VI y VII, que corresponden a las tres multiplicaciones seleccionadas como típicas.

TABLA V

Horas	Aire 1/mn.	pH	N % cm. ³	Reductores % cm. ³	Levadura % cm. ³	ADICIONES		
						N grs.	Reductores grs.	Acido cm. ³
0	2'0	5'0	0'057	1'02	0'192			
2	2'0	6'5	0'057	1'00	0'195			
6	3'0	5'0	0'046	0'76	0'326			0'02
9	2'0	5'5	0'031	0'94	0'496		9'3	
12	3'0	6'0	0'019	1'16	0'627		9'3	
15	3'0	6'0	0'015	0'81	0'724			

6

TABLA VI

Horas	Aire 1/mn.	pH	N % cm. ³	Reductores % cm. ³	Levadura % cm. ³	ADICIONES		
						N grs.	Reductores grs.	Acido cm. ³
0	2'0	5'0	0'057	1'02	0'142			
2½	3'0	6'0	0'055	0'97	0'172			
5½	3'0	5'0	0'055	0'92	0'184			0'02
9	3'0	4'0	0'050	0'81	0'264			
12	3'0	5'0	0'038	1'00	0'415		9'3	
15	3'0	5'0	0'031	1'02	0'520		4'65	

TABLA VII

Horas	Aire 1/mn.	pH	N % cm. ³	Reductores % cm. ³	Levadura % cm. ³	ADICIONES		
						N grs.	Reductores grs.	Acido cm. ³
0	1'5	5'0	0'042	1'03	0'196			10'00
2	2'0	6'5	0'034	0'75	0'334			
4½	3'0	6'0	0'027	0'65	0'388	0'259	5'75	10'00
6½	3'4	6'0	0'020	0'82	0'480			5'00
9	3'4	6'0	0'036	0'70	0'524	0'259	5'75	5'00
11	3'0	5'0	0'046	0'87	0'612			

Se observa un aumento de pH, a pesar del consumo de nitrógeno procedente del sulfato amónico, lo que puede ser debido a la alimentación de la levadura a expensas de ácidos orgánicos procedentes de la cascarilla.

El consumo de reductores y nitrógeno, concuerda con los valores calculados según el crecimiento de la levadura. La proliferación es lenta en las tres multiplicaciones, aunque ligeramente más rápida en la III, cuya levadura para siembra ha recibido tres pasos sobre hidrolizado de cascarilla; por ello realizamos experiencias de acostumbramiento, cuyos resultados son esperanzadores.

Las aireaciones se han detenido cuando aun quedaba un porcentaje de azúcares próximo al inicial (mantenido por las adiciones) y por ello el consumo de reductores en 11-15 horas viene a ser del 40-60 por 100 del total empleado. El rendimiento en levadura seca, respectó a los azúcares consumidos es aceptable (del 43 al 46 por 100) en los tres casos (tabla VIII), mejor cuando se adicionó caldo de malta, teniendo en cuenta que el rendimiento medio obtenido por FINK y sus colaboradores, trabajando en medios a base de azúcar de madera o sintéticos, en los que la glucosa era el azúcar en mayor proporción, es del 49 por 100, y que el rendimiento obtenido por PETERSON, SNELL y FRAZIER (25), en experiencias sobre caldos sintéticos a base de xilosa como azúcar único, es del 20 al 36 por 100; en los hidrolizados de cascarilla empleados por nosotros, las pentosas, como xilosa, representan un 82 por 100 de los reductores totales. En el caldo residual de la proliferación, la xilosa supone un 50 por 100 del total de reductores existentes, lo que indica que una parte de reductores son difícilmente asimilables y se van acumulando en el caldo.

También se observa mayor ritmo de crecimiento inmediatamente después de la adición de reductores.

TABLA VIII
Resultados de las multiplicaciones: Datos finales

	Multiplicaciones		
	I	II	III
Líquido inicial, c. c.	1.930	1.900	1.500
Líquido final, c. c.	1.900	1.820	1.460
Evaporación media por hora, c. c.	4'5	6'5	6'5
Levadura sembrada (seca) g.	3'705	2'698	2'940
Levadura cosechada (seca) g.	13'756	9'464	8'935
Rendimiento en levadura con respecto a azúcares consumidos, % ...	45'2	46'7	42'9
Nitrógeno en levadura sembrada, %	7'64	7'85	7'89
Nitrógeno en levadura obtenida, % ...	7'80	7'82	7'72
Nitrógeno consumido, g.	0'820	0'542	0'476
Azúcares totales consumidos (como glucosa), g.	22'235	14'475	13'960
Índice de crecimiento:			
Levadura cosechada			
Levadura sembrada × horas	0'24	0'24	0'27

(25) PETERSON, W. H., SNELL, J. F., y FRAZIER, W. H.—*Ind. Eng. Chem.*, 37, 30-35 (1945).

PARTE EXPERIMENTAL

APARATO.—Consiste simplemente en una botella desfondada, de 18 cm. de diámetro por 30 cm. de altura, colocada verticalmente en posición invertida; una bujía de porcelana porosa, de 4 por 9 cm., queda acoplada al cuello de la botella, mediante un tapón de goma, de forma tal que la parte metálica de la misma no pueda estar en contacto con el líquido. Al borde superior, esmerilado, acopla perfectamente una tapadera de diámetro adecuado, también esmerilada, procedente de un desecador de vacío; ésta tiene, además del agujero central propio (que en esta ocasión se aprovecha para dar entrada a la varilla de vidrio del dispositivo de agitación), cuatro agujeros más de 1'5 cm. de diámetro, distribuidos en la periferia, con las finalidades siguientes: uno, para las adiciones; otro, para la inserción del depósito de mercurio correspondiente al sistema de regulación de temperatura; otro, para acoplar un termómetro, y el último, para dar paso a un tubo en U destinado a la toma de muestra, que se realiza por succión.

La agitación se efectúa mediante una turbina de agua de laboratorio; el eje de la misma está perforado y permite el ajuste de una varilla de vidrio con dos paletas en la parte inferior; la varilla es desplazable verticalmente, de tal forma que durante el funcionamiento normal, a la máxima velocidad, las paletas están situadas a unos 6 centímetros del borde superior de la botella, cumpliendo en estas circunstancias el papel de rompeespumas, con lo que se evita la tendencia al desbordamiento por la parte superior y al mismo tiempo hace innecesario el empleo de antiespumante; cuando llega el momento de la toma de muestra se detiene el paso del aire y se baja la varilla agitadora, cumpliendo ahora la misión de homogeneizar el conjunto.

La temperatura se mantiene a 30° (+ 0'5°) C mediante el sistema regulador siguiente: 8 m. de tubo de goma de 0'4 cm. de diámetro y paredes delgadas se arrollan, sin espaciamentos, a la botella; por el inferior circula el agua a razón de 100 c. c. por minuto, procedente del grifo, después de haber pasado por un Kitasato con un calentador eléctrico sumergido en el agua; un relé en comunicación con el depósito de mercurio del fermentador interrumpe la corriente cuando la temperatura tiende a pasar del límite señalado.

El aire, proporcionado por un compresor regulado a 1'5 atm., se esteriliza haciéndolo pasar por dos frascos lavadores con mezcla crómica y, finalmente, por un filtro de algodón; entre éste y la bujía de porcelana hay intercalado un venturímetro previamente calibrado.

MÉTODOS ANALÍTICOS.—La cantidad de levadura se determinó centrifugando 10 c. c. del líquido de fermentación en tubos tarados, la-

vando con agua destilada y centrifugando dos veces más, y pesando los tubos con la levadura después de permanecer 18-24 horas en la estufa a 100° C.

Los azúcares se determinaron según el método de BERTRAND.

Se siguió el método de KJELDAHL para la valoración del nitrógeno en la levadura y del formol para las determinaciones en el caldo (26).

PREPARACIÓN DE LA SIEMBRA.—El procedimiento general seguido es el siguiente: Siembra de dos asas en dos matraces «Erlenmeyer» de 100 c. c., con 15 c. c. de caldo de malta al 1'5 por 100 de maltosa; incubación en estufa de cultivos, durante veinticuatro horas, a 30° C. El contenido de estos matraces se reparte entre otros seis que contienen 15 c. c. de caldo de maltosa cada uno, incubando otras veinticuatro horas. Cada tres matraces de éstos se vierten sobre 150 c. c. de caldo de malta contenidos en un matraz «Erlenmeyer» de un litro, con nueva incubación durante treinta y seis horas. La levadura obtenida se centrifuga y lava y está dispuesta para la siembra.

En la preparación de la siembra para la tercera multiplicación se han realizado tres pasos más sobre hidrolizados de cascarilla (1 por 100 de reductores), con una concentración de siembra del 1 por 100 (levadura húmeda); la incubación se ha realizado igualmente a 30°, pero con agitación.

DESARROLLO DEL PROCESO.—Queda consignado en las tablas V, VI y VII.

CONCLUSIONES.—Los caldos de hidrólisis previa de cascarilla de arroz son aptos para la multiplicación de la «Torula utilis». Se han empleado caldos con el 1 por 100 de reductores. El rendimiento en levadura seca respecto a azúcares consumidos es de 43-46 por 100.

La multiplicación es lenta y se acelera algo si la siembra se somete a tres pasos en caldo de cascarilla.

El nitrógeno se suministró exclusivamente en forma de sulfato amónico.

La levadura obtenida, de buen aspecto, da un contenido en proteínas del 49 por 100.

(26) H. FINK.—X Congreso Internazionale di Chimica. Roma, 1938. Ref. en Eng. Chem., 51, 475 (1938).

VII

ENSAYOS DE ACOSTUMBRAMIENTO DE LEVADURAS EN CALDOS DE PAJA Y CASCARILLA

Vistos los resultados reseñados anteriormente, hemos continuado el trabajo con la idea de lograr resultados mucho más satisfactorios, empleando razas previamente aclimatadas al medio en cuestión y, además, probar diferentes tipos de ellas con el fin de seleccionar la más apropiada para el caso.

En esta segunda parte (27) se ha estudiado el cultivo de diferentes levaduras en caldos de prehidrólisis de cascarilla, a concentraciones hasta del 5 por 100 de reductores y manteniendo la experiencia durante varios días, con pases cada veinticuatro horas, con el fin de conocer si el posible acostumbramiento de la levadura mejora los rendimientos y la velocidad de multiplicación.

El mayor interés se concentró en lograr buenas multiplicaciones con soluciones conteniendo el 5 por 100 de reductores, puesto que esto supone aumentar enormemente la capacidad de producción de los «fermentadores» industriales y, por lo tanto, disminuir el coste en gran proporción.

Hemos estudiado el desarrollo de la «*Torula utilis*» número 3, «*Torula utilis*» variedad mayor y «*Candida arborea*» (razas procedentes de la «American Type Culture Collections»), operando sobre hidrolizados de cascarilla sin ninguna purificación previa destinada a eliminar los inhibidores de crecimiento. Se han utilizado concentraciones del 1, 2, 3, 4 y 5 por 100 de reductores para la «*Torula utilis*» número 3, y del 3, 4 y 5 por 100 para la «*Torula utilis* mayor» y «*Candida arborea*».

Las multiplicaciones se hacen en matraces con agitación horizontal, con pases sucesivos cada veinticuatro horas, comparando los resultados que se obtienen a distintas concentraciones de reductores.

(27) J. M. VIGUERA, A. CASAS y E. PRIMO.—«Aprovechamiento industrial de los subproductos del arroz. V. Acostumbramiento de levaduras sobre caldos de prehidrólisis de cascarilla. Loc. cit.»

Se ha comprobado que los rendimientos pueden mejorarse sobre las condiciones del experimento aumentando la aireación; por eso se considera como útil para la multiplicación en mayor escala a una levadura, desde que consume en veinticuatro horas el 85 por 100 y da rendimientos del 35-40 por 100 de los reductores presentes.

MODO DE OPERAR.—El caldo empleado ha sido preparado en las mismas condiciones que el del trabajo anterior; lo único que ha variado han sido las diferentes concentraciones de azúcares que hemos ido utilizando en las diversas pruebas.

PREPARACIÓN DE LA SIEMBRA.—Se siembra un asa de la cepa madre sobre un tubo de ensayo con agar-malta, haciendo hasta tres pases sucesivos para su rejuvenecimiento. Al tercer día se siembra un asa de este cultivo en un matraz «Erlenmeyer» de 50 c. c. de capacidad con 15 c. c. de caldo de malta con un 3 por 100 de reductores, que se mantiene a 30° C. durante veinticuatro horas en estufa de cultivo. Al día siguiente se vierte la levadura cosechada en dos matraces sobre 100 c. c. de caldo fresco de malta, también con 3 por 100 de reductores, contenido en matraces «Erlenmeyer» de 500 c. c. de capacidad, y se agitan en el sacudidor durante veinticuatro horas. Finalmente, separada la levadura por centrifugación, se comienza a sembrar un 1 por 100 de levadura húmeda en los hidrolizados de cascarilla.

MULTIPLICACIÓN.—Los desarrollos se han realizado en una habitación cuya temperatura se mantiene a 30° C. con regulador automático. Empleamos matraces «Erlenmeyer» de 500 c. c. de capacidad, con 100 c. c. de hidrolizado, agitados en un sacudidor con una longitud de brazo de 10 cm. y con 90 sacudidas por minuto.

En los primeros ensayos seguimos la técnica descrita por JOHNSON y HARRIS (28). Sin embargo, luego comprobamos que la siembra de toda la levadura cosechada para el pase siguiente, en los primeros pases, resulta perjudicial, pues se observó que, si bien el consumo de reductores iba en aumento, el rendimiento en levadura seca no correspondía a tal consumo y, además, en algunos casos desprendían los caldos un olor francamente aromático, posiblemente debido a autólisis de la levadura.

También se ha observado que el tapón de algodón de los matraces disminuye la aireación y el rendimiento en levadura.

Por todo ello variamos la técnica, suprimiendo los algodones, cubriendo los matraces con un paño de muselina y sembrando desde un principio en cada pase un 1 por 100 de levadura húmeda (aproxí-

(28) M. C. JOHNSON y E. E. HARRIS.—*J. Am. Chem. Soc.*, 2.961. (1948).

madamente 0'25 por 100 de seca), con lo cual hemos obtenido los mejores resultados.

ANÁLISIS.—Reductores.—Se sigue el método descrito por SCHAFFER y SOMOGYI, utilizando el reactivo número 50, con 5 gr. de ioduro y un tiempo de ebullición de treinta minutos. Los cálculos se hacen como glucosa.

RENDIMIENTOS EN LEVADURA SECA.—Se toman muestras de 10 centímetros cúbicos sobre tubos previamente tarados, los cuales se centrifugan y lavan dos veces con agua destilada; finalmente, el tubo conteniendo la muestra de levadura, se seca, durante 18-24 horas, a 100° C., al cabo de las cuales se pesa de nuevo, deduciendo por diferencia la levadura cosechada.

Discusión de los resultados:

En la aclimatación de «*Torula utilis*» número 3, en las concentraciones 1 y 2 por 100, no se observa ninguna anomalía macroscópica ni microscópica, aun prolongando el ensayo después de haber conseguido el máximo consumo de reductores. No sucede así en las concentraciones 3, 4 y 5 por 100, en las cuales, conseguido ya el consumo del 80 por 100 de los reductores presentes en las veinticuatro horas, al intentar superarlos en días sucesivos se pudo observar que llega un momento en que la levadura aparece aglomerada, lo que da lugar a una disminución en el consumo y en el rendimiento; continuando la siembra de esta levadura aparece de nuevo la aglomeración con rendimientos bajos, no logrando superar los anteriores aun después de muchos pasos.

Trabajando en condiciones totalmente estériles, pasteurizando el caldo a vapor fluyente durante quince minutos y el material empleado en todo el proceso a dos atmósferas durante treinta minutos, manteniendo un matraz tapado con algodón y el duplicado cubierto con muselina, aparece de nuevo la aglomeración de la levadura indistintamente en uno y otro matraz.

De la observación de las tablas, puede deducirse que con las tres razas ensayadas se consigue pronto la aclimatación, lográndose rendimientos, en levadura seca respecto a reductores presentes, comprendidos entre el 30 por 100 y el 50 por 100. En el segundo o tercer pase se logra un consumo de reductores elevado, descendiendo luego ligeramente para volver a subir; pero en estos últimos el rendimiento en levadura respecto a azúcares consumidos y totales es mayor.

De la comparación de los resultados obtenidos con las tres razas, se ve que la «*Candida arborea*» posee mejores condiciones para su desarrollo en los hidrolizados de cascarilla de arroz, pues además de agotar más los caldos, se logran con ella mejores rendimientos en le-

levadura seca que con las restantes. Los resultados más bajos, especialmente los referentes a rendimiento en levadura seca, se han observado con la «*Torula utilis* major», quedando los conseguidos con la «*Torula utilis*» número 3 en un lugar intermedio. El aspecto de la levadura es muy bueno en las tres razas, pero también en esto supera la «*Candida arborea*» a las otras dos, puesto que es más blanca.

En todas las experiencias la levadura parece multiplicarse mejor entre el quinto y séptimo pase.

En las tablas IX, X y XI pueden verse algunos resultados experimentales.

TABLA IX

«TORULA UTILIS» NUMERO 3

Pase	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
<i>Concentración 1 %</i>												
% Reductores consumidos	96'4	96'8	96'8	96'8	97'0	97'0	97'2	97'2	97'2	97'0	97'0	97'0
<i>Rendimiento levadura seca respecto reductores consumidos</i>												
	37'5	45'5	43'9	45'9	39'5	40'6	40'0	38'6	36'7	44'3	44'0	
<i>Concentración 2 %</i>												
% Reductores consumidos	75'6	82'4	85'4	88'2	88'8	92'4	92'5	91'0	94'9	95'4	95'0	92'5
<i>Rendimiento levadura seca respecto reductores consumidos</i>												
	37'9	35'8	38'5	36'1	35'5	34'5	36'5	37'1	38'4	38'4	41'5	38'2

Pase	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
<u>Concentración 3 %</u>												
% Reductores consumidos	85'7	86'5	88'1	89'8	88'6	87'9	89'2	89'4	88'7	87'3	87'3	87'3
Rendimiento levadura seca respecto reductores consumidos												
	34'8	32'6		40'0	40'9	41'6	39'3	39'1	39'6	41'2	40'5	42'0
<u>Concentración 4 %</u>												
% Reductores consumidos	81'2	84'0	80'4	88'7	87'0	87'5	86'0	91'9	90'6	90'6	90'3	
Rendimiento levadura seca respecto reductores consumidos												
	39'2	39'6	37'1	38'9	41'3	38'9	39'1	39'2	39'6	39'8		
<u>Concentración 5 %</u>												
% Reductores consumidos	76'3	76'4	79'3	75'0	78'5	75'1	75'6	79'9	80'5	81'0	82'0	83'2
Rendimiento levadura seca respecto reductores consumidos												
	39'3	38'6	41'7	42'6	42'0	43'2	40'2	42'8	42'8	42'9	42'9	44'1

TABLA X
«TORULA UTILIS MAJOR»

Pase	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<i>Concentración 3 %</i>										
% Reductores consumidos	87'0	87'8	89'4	91'0	94'0	95'4	95'0	95'2	95'3	
Rendimiento levadura seca respecto reductores consumidos										
	36'5	36'2	36'1	36'1	35'0	33'1	36'0	36'2	36'1	
<i>Concentración 4 %</i>										
% Reductores consumidos	84'5	84'8	84'7	87'3	81'7	86'2	86'2			
Rendimiento levadura seca respecto reductores consumidos										
	39'5	38'2	41'8	38'6	41'0	37'5	40'5			

Pase	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Concentración 5 %										
% Reductores consumidos	75'0	80'0	80'5	81'9	70'6	79'5	80'7	82'5	83'6	82'6
Rendimiento levadura seca respecto reductores consumidos	38'4	39'8	38'0	43'0	41'5	42'5	41'9	42'7	38'9	30'2

T A B L A X I

«CANDIDA ARBOREA»

Pase	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Concentración 3 %										
% Reductores consumidos	91'4	95'6	96'5	96'0	96'5	97'0	96'5	96'0	95'9	
Rendimiento levadura seca respecto reductores consumidos	42'4	47'0	43'9	47'8	50'0	53'5	59'5	52'9	52'5	

Pase	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<i>Concentración 4 %</i>										
% Reductores consumidos	95'0	95'2	94'2	95'2	95'5	95'4	95'5	95'4	95'2	
Rendimiento levadura seca respecto reductores consumidos	41'8	46'0	45'4	39'3	40'9	43'5	44'4	43'8	44'2	
<i>Concentración 5 %</i>										
% Reductores consumidos	95'5	95'0	94'0	93'8	95'1	95'4	94'9	95'3	95'4	95'2
Rendimiento levadura seca respecto reductores consumidos	48'5	43'4	41'7	42'1	43'2	42'8	43'1	42'9	38'2	35'0

VIII

LA FABRICACION DE LEVADURAS ALIMENTICIAS EN ESCALA INDUSTRIAL

Las necesidades de proteína alimenticia, a que anteriormente nos hemos referido, han dado lugar a que algunas naciones se hayan interesado activamente por los nuevos conocimientos sobre el crecimiento de las levaduras. Esto ha conducido al desarrollo en los últimos años de una nueva y ya potente industria: la de la levadura alimenticia, sobre todo en los países superpoblados y de pocos recursos.

Algunos de éstos intentan resolver ya actualmente de este modo no sólo su déficit de piensos para el ganado, sino también, en parte, el problema de la alimentación de la población.

En los tiempos actuales, en que la escasez de materias primas se agudiza y en que, en una gama cada vez mayor, están consideradas como estratégicas, esta incipiente gran industria presenta la ventaja de que consume desechos industriales y residuos agrícolas hasta ahora no aprovechados y que más bien constituían un problema de evacuación.

En las líneas siguientes pueden verse algunos datos estadísticos del desarrollo de estas fabricaciones.

En Alemania, a raíz de la segunda guerra mundial, y debido a la escasez de alimentos ocasionada por la misma, esta industria se desarrolló grandemente. En 1944 contaban ya los alemanes con once fábricas, de las que cinco de ellas entraron en funcionamiento durante el mismo año. La producción total fué de unas 19.000 Tm., de las cuales unas 10.000 eran obtenidas a partir de las lejías sulfíticas residuales de las fábricas de papel, y las 9.000 restantes mediante fermentación de los líquidos resultantes de la hidrólisis ácida de la madera. En la tabla XII se da la producción detallada en cada una de estas fábricas.

TABLA XII (29)

Producción de levadura alimenticia (Tm.) en Alemania durante el año 1944

<i>A partir de leñas sulfíticas</i>		<i>A partir de hidrolizados madera</i>	
Localidad	Producción anual máxima	Localidad	Producción en 1944
Mannheim	4.440	Regensburg	5.465
Kelheim	2.268	Mannheim - Rheinau.	1.515
Kostheim	1.416	Dessau	360
Odermunde	564	Holzminden	231
Stockstadt	1.392	Tornesob	1.414
Wolfen	528		
Total	10.608	Total	8.985

En 1945 estaban en construcción dos fábricas más, una en Wittemberg y otra en Hamburgo, las cuales utilizarían como materia prima líquidos de hidrolizados de paja. La primera con capacidad para 20.000 toneladas métricas anuales y la segunda para 12.000.

Para dar una idea del rendimiento a obtener, basta considerar que de cada 8 Tm. de paja se esperaba producir dos de pulpa y una de levadura seca.

En Suiza, desde 1942 la «Cellulosefabrik Attisholz A. G.» viene ocupándose de la elaboración de levaduras. Actualmente son obtenidas en escala industrial y puestas al mercado como un excelente pienso para el ganado.

En Holanda (30) hay también una factoría que utiliza como materia prima la paja, y en Suecia (31), otra que parte de leñas sulfíticas y madera.

Los ingleses también se han ocupado intensamente de esta in-

(29) F. I. A. T. Final Report, núm. 499.

(30) A. VAN LEEUWENHOEK.—*J. Microb. Scrol.*, 14, 97 (1948).

(31) *Food Industries*, 78. Agosto 1950.

industria. En 1945 empezaron a realizar los estudios para la construcción de una fábrica en Jamaica, destinada a resolver la aguda crisis alimenticia en aquella zona, solucionándose al cabo de dos años los problemas técnicos y empezando con una producción de unas 12 a 15 Tm. diarias (32).

La producción de levadura en escala industrial fué iniciada en Estados Unidos, en 1946, por la «Lake States Yeast Corp.» (33) comenzándose los estudios en una instalación piloto situada en Rhinelander (Wisconsin). En 1949 se comenzó la producción en escala industrial, utilizando esta fábrica las lejías residuales de catorce fábricas de papel, con una producción inicial de unas 5 Tm. diarias. En Springfield (Oregón) existe otra fábrica, de la cual ignoramos la materia prima utilizada y la capacidad de producción. También se han montado instalaciones piloto para la utilización en esta industria de los residuos de agrios y peras como materias primas (34), y una factoría en Hawai que utiliza las melazas de azúcar.

MATERIAS PRIMAS UTILIZADAS.—Puesto que es posible obtener de muy distintas fuentes los azúcares necesarios para el desarrollo propio de la levadura, se comprende serán muy diversas las materias primas utilizadas en esta industria. Es básico conseguir un caldo de cultivo económico, lo que puede lograrse de dos formas:

a) Utilizando subproductos industriales azucarados, tales como lejías sulfíticas procedentes de las fábricas de papel, melazas, líquidos de prensado de agrios, etc.; y

b) Obteniendo estos azúcares mediante la hidrólisis de materiales celulósicos de escaso valor y aplicación, tales como residuos de madera, pajas y cascarillas de distintos cereales, zuros de maíz, etc.

La elección de la materia prima a utilizar constituye un caso particular para cada nación y localidad y que depende de su industria, recursos forestales y producción agrícola.

LEVADURA EMPLEADA.—La raza generalmente empleada es la «*Torula utilis*», pues por sus características principales de crecimiento y constitución resulta la más adecuada para la producción de levadura alimenticia.

No obstante, se han empleado industrialmente otras razas, tales como la «*Candida arborea*» y la «*Monilia candida*», con las cuales se pretendía simplificar las operaciones de lavado y centrifugado, debido a su mayor tamaño.

(32) *Food Industries*, 9, 134 (1946).

(33) *Ind. Eng. Chem.*, 42, 1.830 (1950).

(34) K. VELDRUIS y W. O. GORDON.—*Proc. Fla. Sta. Hort. Soc.*, 60, 32 (1947).

El «Oidium lactis», un hongo con pronunciada estructura micelial, por consideraciones análogas fué empleado en algunas fábricas alemanas.

En ninguno de estos casos se lograron en la práctica industrial los resultados apetecidos que se preveían por las experiencias de laboratorio.

DESCRIPCIÓN DE UNA INSTALACIÓN.—Únicamente tenemos en cuenta el proceso propio de la obtención de la levadura, es decir, omitimos los detalles de la preparación del líquido de cultivo y consideramos llega éste a la instalación en condiciones para su utilización.

En la figura 6 se representan esquemáticamente los distintos pro-

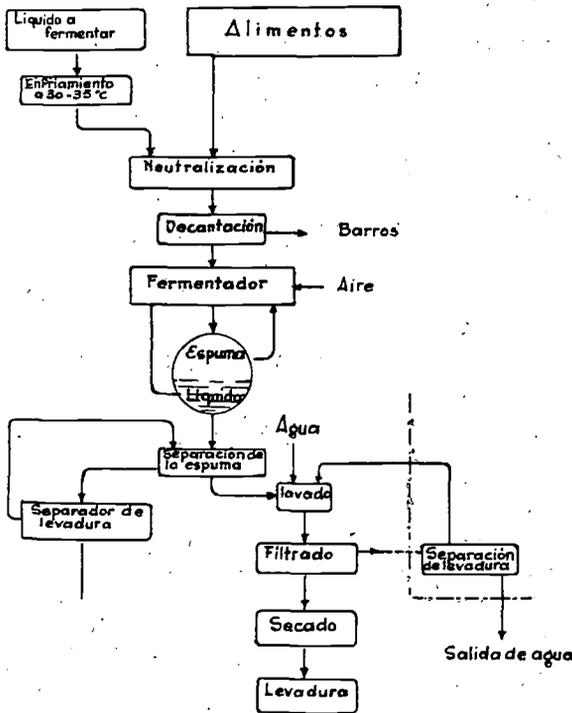


Fig. 6.—(C. I. O. S. XVIII-42)

cesos necesarios para llegar a obtener la levadura seca utilizable como alimento. Según puede observarse, son los siguientes: pretratamiento, adición de alimentos inorgánicos, clarificación, desarrollo de la leva-

dura, eliminación de la espuma, separación y lavado de la levadura, autólisis, secado y molienda.

Pretratamiento.—Con el pretratamiento interesa conseguir un líquido en el cual pueda desarrollarse la levadura. Para ello es condición indispensable eliminar las sustancias tóxicas del mismo, si bien en algunos casos puede prescindirse de esta eliminación realizando previamente un acostumbramiento de la levadura al medio en cuestión.

De las características de cada caldo dependerá el pretratamiento a que debe ser sometido, variando algo las operaciones que se realizan según cada caso particular, siendo el caso más sencillo la neutralización con cal del caldo ácido hasta un pH óptimo para el desarrollo (generalmente entre 4'5 y 5'5) y la separación del SO_4Ca formado. Ambas operaciones se realizan en cubas de madera o cemento recubierto por resinas sintéticas.

Adición de los alimentos.—En algunas instalaciones los alimentos son añadidos en los tanques de neutralización o decantación, y en otras, en el mismo fermentador. Los alimentos están compuestos esencialmente por superfosfatos, sales de potasio, magnesio y amonio, dependiendo la proporción de cada uno de ellos de la concentración de reductores y organismo empleado en la fermentación.

Desarrollo.—Siendo básico este proceso en toda instalación dedicada a la obtención de levadura, se comprende hayan sido realizados numerosos estudios encaminados a obtener el máximo rendimiento posible. Esencialmente interesa que exista en el aparato un perfecto reparto de la levadura en el seno del líquido y al mismo tiempo un suministro fácil del oxígeno indispensable para su desarrollo. Ambos fines se logran sometiendo simultáneamente la masa líquida a una fuerte agitación e introducción de aire finamente pulverizado.

De las diferentes soluciones ideadas para los mecanismos de agitación y aireación proceden los distintos tipos de fermentadores que caracterizan las instalaciones, algunos de los cuales detallamos brevemente a continuación.

Los fermentadores del tipo «Waldhof» están formados por grandes cubas con capacidad de 200 a 300 m.³ (fig. 7). Generalmente el material empleado en la mayoría de las fábricas es la madera, si bien en algunas otras lo es el cemento, el cual presenta la desventaja de ser algo atacado, debido al pH de los caldos y la fuerte aireación a que está sometido. El sistema de aireación que los caracteriza consiste en una hélice de 1'5 a 1'7 m. de diámetro y cuyas aspas están formadas por tubos conductores de aire que van desde el centro a la periferia. Esta hélice está sujeta a un eje central, cuya parte inferior se conecta con un motor, que lo hace girar a unas 400 r. p. m. Por el interior de este eje circula una corriente de aire, inyectada por la parte superior

mediante una bomba. El aire, finamente pulverizado por la rotación del eje, burbujea a través del líquido, consiguiéndose de esta forma el perfecto reparto en el seno de la masa líquida.

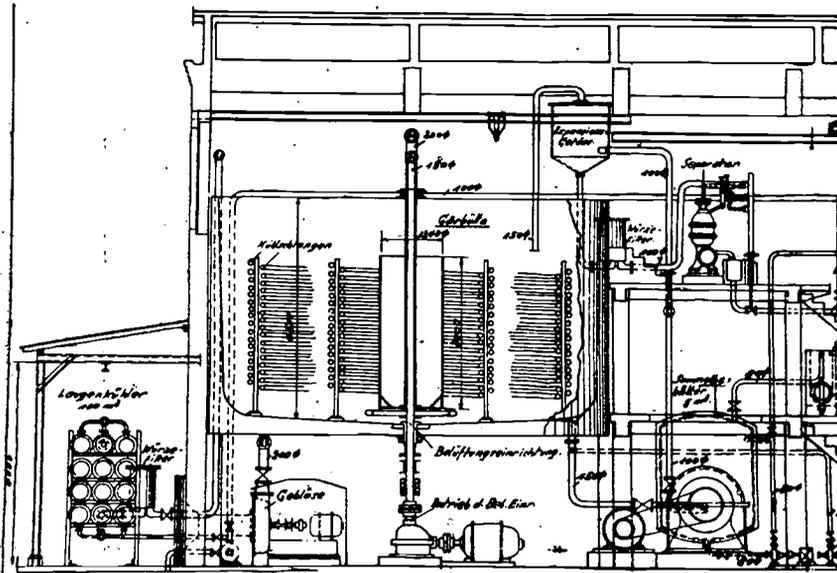


Fig. 7.—Esquema de un fermentador Waldhof (n.º 36 de F. I. A. T., report n.º 499)

Alrededor del eje, y por encima de la hélice, hay un tubo cilíndrico, de 1 a 1'5 m. de diámetro y de altura algo inferior al nivel del líquido.

Al funcionar el aparato el líquido va descendiendo a lo largo de este cilindro central y, al llegar al fondo, se encuentra con el aire insuflado a través de la hélice, lo cual origina una corriente del líquido en sentido ascendente por la parte exterior a este cilindro. De esta manera, caldo y levadura están en continua agitación y aireación.

Constantemente se adiciona líquido concentrado por la parte superior del aparato, y al mismo tiempo, por la parte inferior, se extrae el líquido agotado, del cual se procede a separar la levadura formada. La velocidad de adición y el tiempo necesario para el agotamiento del caldo dependen del contenido en reductores del líquido inicial.

El desarrollo propio de la levadura produce un desprendimiento de energía, el cual se manifiesta en forma de calor, aproximadamente unas 4.000 calorías por kilogramo de levadura producida, lo que hace

vaya aumentando la temperatura de tal forma que impide el crecimiento de la levadura y, por lo tanto, ello obliga a refrigerar el líquido por medio de serpentines, procurando mantener la temperatura alrededor de unos 30° C., óptima para el crecimiento (fig. 8).

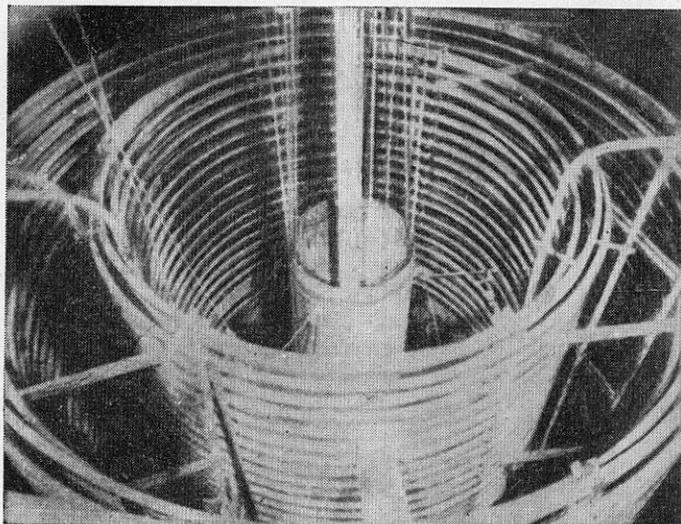


Fig. 8.—Refrigerantes en un fermentador Waldhof
(F. I. A. T., report n.º 499 - 18 - 42)

La producción media por hora de un fermentador de este tipo de 200 m.³ de capacidad es de 126 kg. de levadura (7 por 100 de humedad) aproximadamente.

Un esquema tipo de una fábrica que trabaja por este procedimiento de WALDHOF es el que corresponde a la figura 9.

Una modificación del «Waldhof» es el fermentador «Vogelbusch», con el cual se logra aumentar la eficacia de la aireación en la producción de levadura. La diferencia consiste en que la hélice del agitador consta solamente de tres aspas, formadas por tubos con agujeros de 2 mm. de diámetro, que aumentan progresivamente hasta llegar a 4 mm. en el extremo de la hélice. El diámetro de esta hélice es superior al de la del «Waldolf», y su radio, un metro menor que el de la cuba.

Los fermentadores del tipo de la «I. G. Scholler» carecen de mecanismo de agitación, siendo ésta producida por el mismo aire. Por

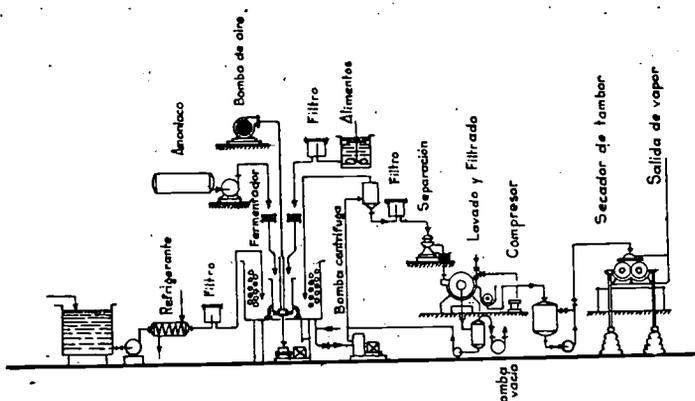


Fig 9.- Representación esquemática de una instalación tipo Waldhof.
(F.I.A.T. report nº 499 pag.32).

la parte externa del fermentador están repartidos convenientemente unos tubos que en su interior contienen los inyectores de aire (fig. 10);

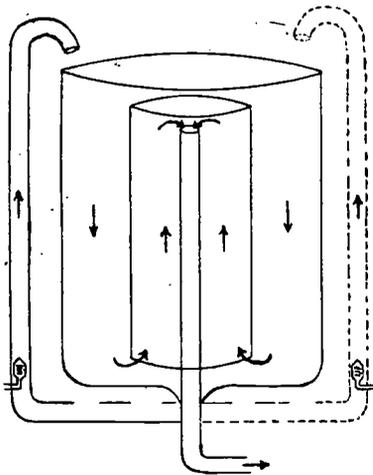


Fig. 10.—Fermentador tipo
I. G. Scholler (G. I. O. S. XXIX-4)

estos inyectores están constituidos por una columna de anillos (fig. 11), teniendo salida el aire por las uniones de los mismos. Las flechas señaladas en el esquema indican la marcha seguida por el líquido durante el proceso de fermentación.

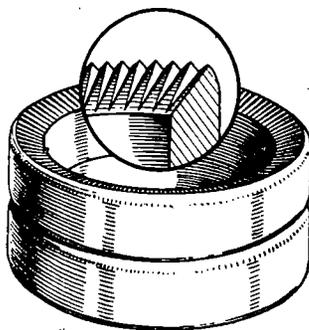


Fig. 11.—Detalle de dos anillos del inyector de aire en el fermentador de Scholler (F. I. A. T., rep. n.º 499)

Un esquema tipo de una fábrica que trabaja por este procedimiento es el representado en la figura 12.

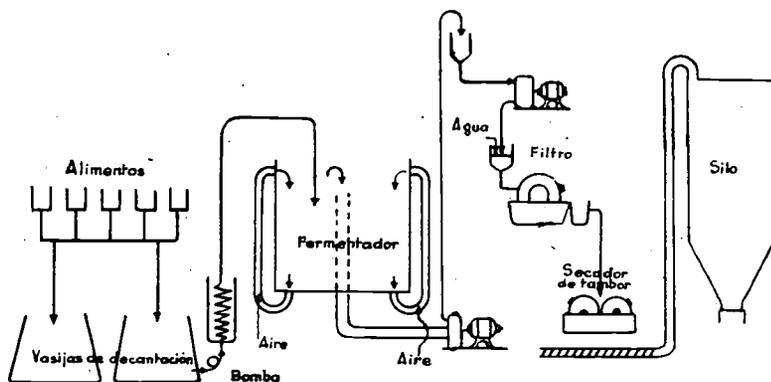


Fig. 12.—Esquema de la fabricación de levadura alimenticia según el proceso de la Scholler I. G. (C. I. O. S. XVIII-42 pág. 10)

Algunas otras industrias utilizan mecanismos muy semejantes a los descritos de WALDHOF y SCHOLLER; en los que se han introducido pequeñas variaciones. Entre ellos tenemos el «Biosyn» y el «Phrix».

Tratamiento final de los líquidos fermentados.—De los fermentadores pasa la emulsión de levadura a unas centrifugas horizontales, donde se rompe la espuma y se consigue una torta con un 20 por 100 de levadura, pasando el líquido a otra serie de centrifugas, donde se concentra hasta un 12 por 100 en levadura. Se lava por dilución al 1 por 100 y se recentrifuga. Posteriormente, en filtros rotatorios, la crema conteniendo un 12 por 100 de levadura se transforma en una torta con el 20 por 100, la cual se autoliza y seca, bien en desecadores de tambor o por pulverización.

I X

COMPOSICION DE LA LEVADURA

Generalmente la composición de las diferentes levaduras viene a ser muy similar, según ha podido deducirse de los trabajos realizados sobre sus constituyentes. Por ello, cuando hablemos de composición de las levaduras, nos referiremos a la de «*Torula utilis*», que, como ya hemos indicado, es la de uso más generalizado.

La levadura está formada principalmente por tres diferentes clases de substancias, que son: proteínas brutas, cenizas y materia orgánica libre de nitrógeno. En esta última clase se comprenden lípidos e hidratos de carbono, de los cuales éstos son los más importantes.

Como actualmente se producen levaduras alimenticias de fuentes muy diversas, resulta muy difícil el poder dar una composición exacta de las mismas, ya que ésta depende de circunstancias muy distintas. Según los trabajos de varios investigadores, recopilados por SOMOGYI (35), la levadura contiene un 44-56 por 100 de proteínas, 22-35 por 100 de hidratos de carbono, 3-7 por 100 de lípidos y 6-11 por 100 de cenizas. Los datos tienen un amplio margen de variabilidad y corresponden a levaduras que se han desarrollado en medios con los nutrientes necesarios para su metabolismo. No es raro obtener, como indican SPERBERG (36) y CLAASEN (37), levaduras con un contenido en nitrógeno del 4 por 100, equivalente al 25 por 100 de proteína, como también nosotros hemos comprobado en el transcurso de nuestros estudios, si bien esto se explica por haberse realizado los desarrollos en condiciones anormales.

(35) SOMOGYI, J. C.—«Die ernährungsphysiologische Bedeutung der Hefe». Berna, 1944.

(36) ERIC SPERBERG.—«Studies in the metabolism of Growing "*Torulopsis utilis*" under aerobic conditions»: *Arkivfor Kemi Mineralogi Och. Geol.* 21 A/3, 1-136 (1945).

(37) H. CLAASEN.—*Z. Ver. deutsch Zuckerindustrie*, 84, 713 (1934).

El contenido en cenizas de la levadura no suele exceder del 8 por 100; valores altos suelen ser debidos a la presencia de sales insolubles, lo que ocurre frecuentemente en el caso de levaduras obtenidas de líquidos sulfíticos residuales.

Aunque el contenido en lípidos no es muy elevado (3-7 por 100), éste puede aumentarse, si se desea, realizando el cultivo en condiciones apropiadas para ello, lo que a veces se logra también fortuitamente por trabajar en malas condiciones; por ejemplo: a temperatura demasiado alta o demasiado baja. En la denominación de lípidos se incluyen diferentes sustancias, siendo las más importantes de ellas grasa neutra, fosfátidos y esteroides. En la levadura normal estas dos últimas son muy considerables. Muestras diferentes contienen alrededor de un 4 por 100 de lecitina y 1 por 100 de ergosterol.

Como ya se ha dicho repetidamente, las levaduras constituyen un magnífico alimento y son una excelente fuente de proteínas, aminoácidos y complejo vitamínico B. Especialmente la levadura es rica en riboflavina, ácido nicotínico, ácido pantotético y ácido p-aminobenzoico. Para dar una idea del contenido en aminoácidos y complejo vitamínico B, a continuación insertamos en la tabla XIII los valores de los mismos obtenidos por KURT y CHELDELIN (38), detallándose cada uno de los aminoácidos y vitaminas a que se refieren.

En la tabla XIV se da la composición de la levadura «*Torula utilis*» obtenida en distintos medios (39).

TABLA XIII

<i>Proteínas y aminoácidos en la "Torula utilis" núm. 3 (% de peso seco)</i>	<i>Vitaminas B en la "Torula utilis" núm. 3 (% gramo seco)</i>
Proteínas 52.9	Tiamina 6.2
Arginina 3.1	Riboflavina 49.0
Histidina 1.5	Acido nicotínico 500.0
Lisina 4.4	Acido pantotético 130.0
Fenilalanina 2.3	Biotina 1.8
Triptófano 0.3	Acido fólico 2.8
Leucina 3.8	Acido p-aminobenzoico 17.0
Treonina 2.5	
Isoleucina 3.7	
Valina 3.3	

(38) KURT y CHELDELIN.—*Ind. Eng. Chem.*, 38, 618 (1946).

(39) KURT y CHELDELIN.—*Ind. Eng. Chem.*, 42, 1.830 (1950).

TABLA XIV

Análisis de "Toruka utilis" crecida en varios substratos

Análisis químico, %	Líquido prensado agrios	Azúcar madera de pino	Residuos peras	Melazas Jamaica	Melazas Hawai	Líquidos residuales sulfíticos	
						Fábrica pulpa Wisconsin	Fábrica pulpa alemana
Humedad	7'31	6'04	5'40	7'74	2'21	5'85	8'70
Cenizas	6'56	5'56	7'75	7'66	9'28	9'53	7'32
Fósforo como P	1'32	1'19	1'94	1'81	1'94	2'08	1'50
Calcio como Ca	0'06	0'14	0'06	0'13	0'10	0'90	0'14
Proteína bruta (N × 6'25).	47'1	54'20	47'9	46'70	51'2	50'40	50'2
Grasa bruta (prehidrólisis CIH)	3'16	3'76	5'82	5'82	4'90	5'14	5'80
Fibra bruta (después prehidrólisis)	6'17	7'05	4'72	6'16	—	0'87	—
Extracto libre de N	37'0	28'4	33'8	33'6	—	34'—	—
<i>Ensayos vitaminas √/ grs.</i>							
Tiamina HCl	13'7	6'9	14'5	9'9	9'6	5'6	3'4
Riboflavina microbiol	48'2	80'8	44'9	39'8	78'2	47'9	50'4
Riboflavina fluorométrico.	51'—	64'2	45'—	39'7	79'1	48'2	51'4
Biotina	6'4	2'3	3'1	3'4	3'4	2'4	1'86
Niacina	348'—	450'—	348'—	402'—	379'—	443'—	512'—
Acido pantotético	110'7	134'4	40'1	50'8	30'7	41'7	18'—
Piridoxina HCl	37'8	38'3	36'6	43'3	42'1	35'5	—

X

APLICACIONES DE LA LEVADURA

Una vez vista la composición de las levaduras quedan bien patentes sus cualidades como una substancia alimenticia de primera calidad y su importancia para la alimentación humana. La forma de utilizarse puede ser bajo dos aspectos: uno, consiste en su consumo por el hombre en forma de preparados adecuados, y otro, en forma de pienso como base para la alimentación del ganado. En las instalaciones industriales, la levadura de primera calidad es la empleada en la elaboración de substancias alimenticias, y la de clase inferior es la destinada a piensos. El bajo coste de su fabricación, que permite competir en precios con otros productos, es uno de los factores que más ha contribuido al desenvolvimiento de esta industria.

La forma de ser administrada como alimento para el hombre es muy variada, ya que por sí solas estas levaduras tienen sabor a carne. Los alemanes las preparaban generalmente bajo la forma de salchichas, las cuales contenían un 80 por 100 de levadura seca, 10 por 100 de soja y otro 10 por 100 de un componente para darle sabor, siendo su gusto semejante al de las elaboradas a base de carne o de hígado (40). El «*Oidium lactis*», preparado con sal, especias y otros condimentos, fué utilizado también durante la guerra para la fabricación de salchichas.

Otra forma de administrar estos alimentos es en la elaboración de salsas, como condimento en la preparación de sopas, mezclado con verduras, ensaladas y, en general, como sustituto de los extractos de carne.

La levadura alimenticia producida en la factoría de Jamaica por la «British Colonial Office» es administrada a la población en mezcla con el pan, sopa y salsas.

En la utilización de estas levaduras como piensos para el ganado se obtienen cada día resultados más satisfactorios, empleándose en la alimentación del ganado caballar, cerdos, conejos, volátiles, etc. Se

(40) *Food Industries*, 11, 206. (1946).

administran mezcladas con harina, forraje o alguna materia de relleno, siendo preciso, en el caso de tener que administrar cantidades algo elevadas, como sucede con los caballos, el ir acostumbrándolos a ellas empezando por raciones bajas, que van aumentando progresivamente hasta alcanzar la dosis adecuada.

Estas dietas son corrientemente las siguientes:

Caballos	50 gr.,	aumentando la ración hasta 300.
Cerdos	100-300	»
Lechoncillos	10-20	»
Gallinas y conejos.	5-10	»

} según tamaño y forraje de base.

El precio del pienso fabricado en Hattisholz (Suiza) es de 1'20 francos el kilogramo, representando, en el caso de la alimentación de caballos, el coste unas 4 ptas. diarias. La obtenida por los ingleses en la factoría de Jamaica resulta algo más cara (unas 15 ptas. por kilogramo), pero aun así y todo no deja de ser un pienso muy barato.

Una prueba clara de que constituye un alimento de gran valor y económico nos la da el hecho de haber sido adoptado su empleo por el ejército suizo, así como también por las principales entidades ganaderas del país. Se utiliza como suplemento a la dieta ordinaria, como poderoso alimento en los casos de individuos raquíticos o sometidos a trabajos forzados y en la sobrealimentación de las crías, cerdos, gallinas, etc.

APROVECHAMIENTO DEL ACEITE DE ARROZ

Los subproductos obtenidos en la molienda del arroz, una vez separada la cascarilla, constituyen en potencia una importante materia prima para la obtención de aceite. Empleando diversos procedimientos se recupera desde hace varios años en el Japón; más recientemente en Italia y Estados Unidos. En Filipinas, la India, el Perú y otros

países está en proyecto la obtención del mismo. En España se hicieron recientemente unas pruebas de extracción por prensado en condiciones técnicas muy deficientes: de 200.000 kg. de germen se obtuvieron cerca de 20 Tm. de aceite; la mala calidad del producto obtenido (de 25 a 50° de acidez), así como las dificultades encontradas en la refinación, que además dieron lugar a enormes pérdidas, obligaron a desistir de tal empresa. Sin embargo, y en vista de los resultados a que se ha llegado en las investigaciones sobre este particular, consideramos que en el momento actual sería posible esta industrialización en nuestro país, llegando a la obtención de un aceite de buenas cualidades, incluso para la alimentación humana, y con buenos rendimientos, cosa importante dado el interés económico de esta recuperación.

El primer tratamiento que experimenta el arroz en los molinos es el descascarillado; el arroz, limpio de cascarilla, lleva consigo todavía la casi totalidad de las grasas. Sin embargo, junto con la cascarilla se separa algo de pericarpio y germen en forma harinosa, mezclado con partículas, también finas, de cascarilla. Ambas se separan valiéndose del arrastre por el viento, y constituyen el primer subproducto graso aprovechable como pienso, aunque poco apreciado como tal por los agricultores, a pesar de su respetable proporción de grasas y proteína, debido al elevado contenido en sílice procedente de la cascarilla, lo que da lugar a trastornos digestivos en los animales. Esta fracción se denomina en la región valenciana salvado *esquellat*.

El segundo tratamiento es el proceso de blanqueo, que se realiza por etapas sucesivas de suave pulido; se eliminan el germen y el pericarpio, dando lugar a los siguientes subproductos:

"Morret".—Así se denomina en Valencia a la porción constituida fundamentalmente por el germen, al que acompañan en mayor o menor proporción, según la perfección con que trabajan las máquinas separadoras, partículas procedentes de la rotura del grano o medianos y algo de pericarpio.

Cilindro de segunda, cilindro de primera y harina de cilindro.—Tres porciones que corresponden a tres pasos sucesivos de pulido y, por lo tanto, de composición variable, a base de pericarpio, restos de germen y polvo de albumen; la proporción de pericarpio y, por lo tanto, de grasas y proteínas, se hace menor para las porciones procedentes de los pasos de pulido más avanzados, y lógicamente ocurre lo contrario con respecto a la proporción de albumen.

La cantidad y proporción de estos subproductos es variable y está influenciada por una gran diversidad de factores: en primer lugar depende de la variedad del arroz, y aun dentro de una misma variedad, de las influencias del terreno de cultivo, de las condiciones

climatológicas y de la proporción de abonos empleados (41); y en segundo lugar, de la mayor o menor perfección lograda en las operaciones de «molienda». Como ejemplo damos a continuación unos datos considerados como valores medios en la campaña arrocerá actual (42).

De 100 kg. de arroz cáscara se obtienen:

Arroz blanco	69
Medianos	3
Harina de cilindro	4'5
Germen	2
Salvado esquellat	2
Cascarilla, tierras y pérdidas	19'5

Para poner patente la variedad de rendimientos obtenibles, he aquí otros datos nacionales, según FONT DE MORA (43).

Clase de arroz	Corriente	Selecto grueso	Selecto largo
Arroz blanco	70	62	61'50
Medianos	4	8	11'50
Harina cilindro	6'5	8	5'50
Germen	2	2	1'50
Salvado esquellat ...	1	2	
Cascarilla	15	17	19
Polvo y pérdidas	1'5	1	1

Los porcentajes señalados para la campaña actual en España parecen ser algo bajos en cuanto a medianos y cilindro. Posiblemente se debe a normas dictadas con el fin de obtener mejores rendimientos en arroz blanco sacrificando la presentación del mismo.

Aparte de la cascarilla, que constituye cerca del 20 por 100 del arroz en bruto, y cuyo contenido en grasas puede considerarse prácticamente nulo, es en los demás residuos de la molienda en donde se encuentra la casi totalidad del aceite de arroz. En nuestro laboratorio

(41) SHIGERU KOMATSU y SEIHO YAMASAKI.—*J. Chem. Soc. Japan*, 62, 1.243. (1941).

(42) Datos proporcionados por la Federación de Agricultores Arroceros de España (Valencia).

(43) R. FONT DE MORA.—«El arroz». (1939).

las muestras de este año han dado un contenido medio del 17'5 por 100.

Hasta hace poco, la mayor parte de aceite de arroz que se ha encontrado en el mercado ha sido de tan pobre calidad que únicamente ha permitido ser aplicado para usos industriales (fabricación de jabones, aceites sulfonados y otros similares). La mala calidad de este aceite estriba principalmente en un alto grado de acidez, la presencia de ceras y sustancias emulgentes no identificadas y la de pigmentos difícilmente eliminables.

Pretender beneficiar este aceite según los métodos corrientes empleados en la elaboración de otras materias oleaginosas no puede conducir a resultados satisfactorios: en el caso de los subproductos del arroz se ofrecen problemas particularísimos que únicamente pueden solucionarse mediante unos concienzudos trabajos de investigación. En Houston (Estados Unidos), la Cooperativa Americana de Agricultores Arroceros («American Rice Growers Cooperative»), como resultado de los trabajos de investigación realizados durante cuatro años, ha completado el montaje de una instalación capaz de tratar 50 Tm. de salvado por día, con posibilidad de ampliar la producción de aceite vegetal comestible a las 15 Tm. diarias (44). En España actualmente el Patronato «Juan de la Cierva» del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, en su programa de investigaciones para el aprovechamiento industrial de los recursos naturales del país, considerando el indudable interés que para la economía nacional podría significar el aprovechamiento en buenas condiciones de la fracción grasa de los subproductos de los molinos arroceros, ha desarrollado un plan de investigaciones sistemáticas con el fin de sentar las bases científicas que permitan una industrialización en condiciones rentables de tales subproductos; estos trabajos los lleva a cabo por mediación de este Departamento de Química Vegetal de Valencia.

Aunque la posible producción de aceite de arroz en España sea pequeña comparada con la de aceite de oliva, no hay que menospreciar su importancia, según se desprende de los siguientes datos: la producción nacional de arroz cáscara durante el año 1950 (45) se ha estimado en unos 230 millones de kilogramos, de los que se pueden obtener 20 millones de kilogramos de subproductos, con un porcentaje variable de aceite extraíble, pero que aproximadamente puede valorarse, por lo menos, en un 14 por 100. De estos datos se desprende que la cantidad de aceite que podría haberse obtenido es de 2.800 toneladas métricas, cifra que justifica plenamente, por lo menos desde el punto de vista económico, las investigaciones iniciadas.

(44) *The Rice Journal*, 52/7, 30. (1949).

(45) Datos proporcionados por la Federación de Agricultores Arroceros de España.

El principal obstáculo con que se ha tropezado siempre que se ha intentado obtener un aceite de arroz de buena calidad, ha sido fundamentalmente la rápida escisión hidrolítica que experimenta desde el momento mismo en que son separados el germen y pericarpio del grano del arroz en el proceso de molienda; apenas realizada esta operación (46), el contenido en ácidos grasos del aceite es normalmente inferior al 3 por 100; inmediatamente empieza un proceso enzimático muy enérgico, tal que, almacenando el salvado a 25° C., durante las primeras horas el contenido en ácidos grasos aumenta aproximadamente en el 1 por 100 por hora, y en el intervalo de un mes puede aumentar hasta un 60-70 por 100. Junto a este gravísimo inconveniente se tropieza además con una pronunciada alteración por enranciamiento, con unas pérdidas anormalmente altas en la refinación alcalina del aceite crudo, incluso en los de baja acidez, y un subido tono de color después de la misma, aparte de otros inconvenientes de orden físico, que se traducen en dificultades técnicas en la extracción y refinación.

El ideal sería someter el salvado a unos procesos químicos o físicos que impidieran la acción enzimática y la alteración oxidativa. Los métodos químicos propuestos (47) no parecen todavía haber dado resultados plenamente satisfactorios, y aunque la acción hidrolítica puede inhibirse con buenos resultados por calentamiento, durante un corto tiempo a unos 100° C. (47 bis), el método resulta costoso y tiende a obscurecer el aceite. Parece ser que el mejor camino por ahora es la extracción lo más inmediata posible después de la molienda, y como procedimiento de extracción resulta más prometedor el empleo de disolventes que el prensado, pues aparte de que con aquéllos se llega fácilmente a una extracción del 90 por 100 (por prensado se consigue normalmente poco más del 50 por 100), los residuos resultan más estables al ser más pequeña la cantidad de grasas residuales. No obstante, de las 17.000 Tm. de aceite por año que ha llegado a producir el Japón (48), el 80 por 100 ha sido por prensado, lo que ha conducido a bajos rendimientos y a una mala calidad del aceite.

La conveniencia de extraer la parte grasa del salvado es doble: por una parte, se revaloriza esta fracción por la posibilidad de obtener un aceite comestible, y por otra, se mejoran las cualidades alimenticias del residuo, contrariamente a la opinión que ha prevalecido. En efecto, veamos lo que dice a este respecto MARKLEY (49): «La

(46) REDDI, MURTI y FEUGE.—*Rice Jour.*, 51/12, 20 (1948).

(47) *Rice Jour.*, 51/12, 20 (1948).

(47 bis) K. TAKAHASHI, JAP. PAT. 35, 263 (1919); C. A. 14, 2560 (1920).

(48) JR. BROWNE, C. A., J. AN. CHEM. SOC., 25, 948-954 (1903); A. P. WEST y A. O. CRUZ, PHILIPPINE J. SCI., 52, 1-78 (1933).

(49) K. S. MARKLEY.—*Rice Jour.*, 52, 14 (1949).

porción grasa del salvado consiste en una mezcla de grasas gliceroideas y cerosas. Las primeras, consideradas generalmente como importantes componentes del salvado empleado como alimento del ganado, son en realidad perjudiciales en varios aspectos, principalmente porque el aceite contenido en el salvado, una vez separado éste del grano, experimenta una rápida disociación o hidrólisis, con formación de ácidos grasos y glicerina. Además, los ácidos grasos están sujetos a un ataque por el oxígeno del aire, con formación de peróxidos grasos y otros productos de oxidación típicos de las grasas y aceites enranciados. Los ácidos grasos, aunque digestibles, resultan indeseables, debido a su deletérea acción sobre otros ingredientes integrantes de un pienso mezclado. Las grasas rancias o ácidos grasos autooxidados son destructivos de las vitaminas liposolubles y causan otros trastornos digestivos.»

El objetivo fundamental perseguido en las investigaciones sobre los subproductos grasos del arroz no ha sido primordialmente el beneficio del aceite como tal, sino más bien el logro de un pienso estable por eliminación de los factores que conducen a su rápida alteración. Por el momento, el mejor método es la separación de su contenido en lípidos empleando adecuados métodos de extracción. Estudiando simultáneamente las mejores condiciones para la utilización del aceite, que como acabamos de enfocar el problema podría considerarse como un nuevo residuo, se ha llegado simultáneamente al desarrollo de procesos eficaces para la obtención de un buen aceite comestible. De este modo se ha conseguido valorizar al máximo unos subproductos hasta ahora poco apreciados, no dejando desperdicio alguno.

MURCH, Gerente de la Sección de Molienda de la «American Rice Growers» (50), indica que el salvado, en el proceso de extracción del aceite, aumenta su contenido en proteínas del 12 al 20 por 100, lo que mejora grandemente su calidad como pienso. El proceso destruye también los gorgojos en todos sus estados y, al reducir el contenido en aceite del salvado a menos del 1 por 100, se consigue un pienso que puede conservarse indefinidamente sin llegar a enranciarse.

En el presente capítulo pretendemos dar una idea de los frutos conseguidos en las investigaciones sobre utilización de los subproductos del arroz en relación al aprovechamiento de las grasas. De los datos recopilados a continuación se saca la siguiente halagadora conclusión: extrayendo el salvado fresco con disolventes puede obtenerse un pienso perfectamente estable de buenas cualidades alimenticias y un aceite crudo con bajo grado de acidez, susceptible de ser refinado (neutralizado, decolorado y desodorizado) por métodos corrientes para dar lugar a un producto comestible de excelente calidad.

(50) *Rice Jour.* Julio, 30. (1949).

EL SALVADO: SU COMPOSICIÓN.—Generalmente, cuando en la literatura científica se hace referencia al salvado de arroz, se incluyen bajo esta denominación todos los subproductos grasos del arroz destinados a la alimentación del ganado.

Con el mismo significado empleamos nosotros esta denominación mientras no especifiquemos concretamente una determinada fracción. Hemos considerado oportuno, sin embargo, dar la división general de los diversos subproductos obtenidos en el blanqueo del arroz, según hemos reseñado al principio.

La composición de los subproductos es variable y está influenciada por circunstancias similares a las enumeradas anteriormente. Con el fin de tener una idea aproximada de la composición en grasas de los mismos citaremos también como ejemplo los siguientes datos analíticos (51): *esquellat*, 13'13 por 100; *cilindro 2.ª*, 21'10 por 100; *cilindro 1.ª*, 18 por 100; *harina cilindro*, 5'5 por 100.

El germen, con una riqueza también variable dentro de amplios límites, contiene, según BAROSIO (52), 10'70-13'40 por 100; según análisis realizados en nuestro laboratorio, 17'6 por 100; según R. KIMM (53), 24 por 100; etc.

Y a continuación damos el análisis completo de los salvados procedentes de dos variedades de arroz cultivadas en Estados Unidos; según MURTI y DOLLEAR (54).

Composición del salvado de arroz libre de humedad:

Variedad de arroz	«Blue Bonnet»	«Zenith»
Origen	Texas	Arkansas
Nitrógeno, %	2'06	1'91
Proteína (N × 6'25), %	12'88	11'94
Cenizas, %	15'93	23'19
Potasio, %	1'18	0'86
Fósforo, %	2'08	1'17
Calcio, %	1'92	4'32
Cenizas, ácido soluble, %	3'17	7'33
Fibra cruda, %	10'7	11'4
Azúcares totales calculados como azúcar invertido, %	2'16	3'0
Lípidos, %	16'90	11'90

(51) R. FONT DE MORA.—Loc. cit.

(52) L. BAROSIO.—*Jour. Riscicoltura*, 19, 58 (1929).

(53) R. KIMM.—*Sci. Pap. Inst. Physic. Chem. Res.*, 34, 637 (1938); C. Z. II, 3,256 (1938).

(54) MURTI y DOLLEAR.—*Rice Jour.*, 52, 16. Enero 1949.

ESTABILIDAD DEL SALVADO.—Ya hemos insistido, en la introducción, sobre la seria dificultad que, para el empleo del salvado como pienso o como materia prima para la obtención de aceites comestibles, significa la rápida alteración de su contenido graso. La acción de la lipasa que acompaña a los subproductos, y que tan rápidamente actúa desde el momento mismo de la separación de los residuos, es todavía desconocida. La alteración del aceite durante el almacenamiento del salvado ha dado lugar a diversos trabajos de investigación. Tenemos referencia de los realizados en el Japón por K. HUKAGAWA (55), HAMTOSHI NISHIYAMA (56), TOMOTARO TSICHIYA y SHIGERU KIMOMURA (57), etc., cuyas publicaciones no hemos podido consultar directamente. Más documentación directa hemos conseguido de los investigadores norteamericanos, por lo que a ellos haremos referencia en lo que sigue.

LOEB, MORRIS y DOLLEAR (58) realizaron interesantes investigaciones sobre el almacenamiento del salvado en cuanto afecta a la hidrólisis del aceite. Los factores que estudian son los siguientes:

- a) Temperatura de almacenamiento.
- b) Efecto de la humedad.
- c) Influencia del secado previo del salvado durante varios periodos hasta cinco horas y a temperaturas de 70°, 85°, 100° y 110° C.
- d) El efecto de aumentar la humedad del salvado previamente secado; y
- e) El efecto del tratamiento químico antes del almacenamiento.

He aquí cómo resume MARKLEY (59) los resultados obtenidos:

«Cuando un salvado elaborado por los procedimientos normales se almacena a la temperatura y humedad atmosféricas normales, el aceite sufre el efecto de una rápida hidrólisis, que aumenta su contenido en ácidos grasos libres hasta el extremo de que no puede ser económicamente refinado. La disminución de la temperatura en el almacenamiento tiende a retardar la formación de ácidos grasos libres (fig. 13). En el caso del salvado ordinario, el deterioro sucede a velocidad francamente rápida incluso a la temperatura de 3° C., mientras que el salvado procedente de un arroz «reconstituido» («converted rice») se almacena satisfactoriamente a la misma temperatura.

»Una investigación del efecto del calentamiento o secado previo

(55) K. HUKAGAWA.—*Bull. Inst. Phys. Chem. Res.* (Tokyo), 17, 547 (1938).

(56) H. NISHIYAMA.—*Bull. Sci. Fakul. Terkult. Kyushu.* (Japan), 9, 547 (1938).

(57) S. KIMOMURA.—*J. Nippon Oil Tech. Soc.*, 2 (1948), págs. 1-6.

(58) LOEB, MORRIS y DOLLEAR. *Rice Oil*, 4, 40 Meeting de la «American Oil Chemists» Soc., New Orleans, Mayo, 10-12 (1949).

(59) MARKLEY.—*Rice Jour.*, 52, 33. Octubre 1949.

(figura 14, tabla XV) y de la influencia de la humedad relativa (figs. 15 y 16) ha demostrado que, tanto el salvado ordinario como el procedente del arroz «reconstituido», pueden almacenarse por periodos de,

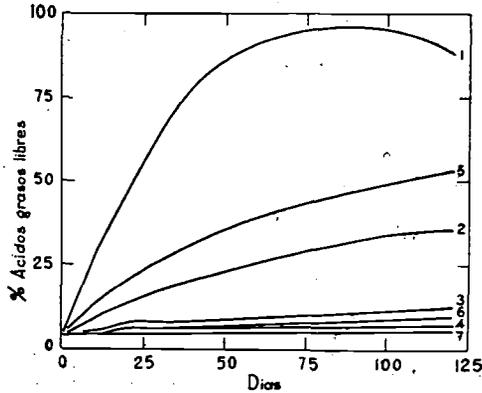


Fig. 14.—Efecto del secado sobre la formación de ácidos grasos libres en el salvado de arroz normal almacenado a 25° C. Tiempo y temperaturas de secado: (1), ninguno; (2), una hora a 70 grados; (3), dos horas a 70 grados; (4), tres horas a 70 grados; (5), una hora a 85 grados; (6), dos horas a 85 grados; (7), tres horas a 85 grados centígrados.

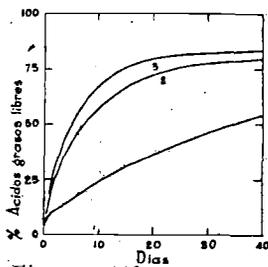


Fig. 13.—Efecto del almacenamiento a distintas temperaturas sobre la formación de ácidos grasos libres. Curva 1, almacenamiento a 3° C.; curva 2, a 25° C., y curva 3 a 31° C.

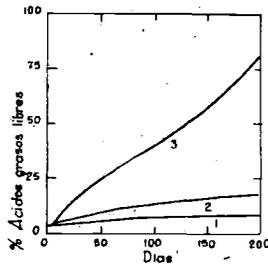
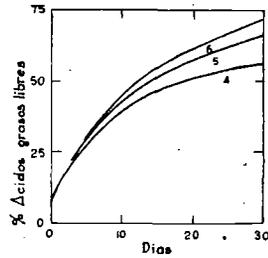


Fig. 15.—Efecto del almacenamiento a diferentes humedades relativas sobre la formación de ácidos grasos libres en el salvado del arroz «reconstituido» almacenado a 25° C. Humedad relativa: (1) 32'5 por 100, (2) 53'3 por 100 y



(3) 75'4 por 100
Fig. 16.—Efectos del almacenamiento a diferentes humedades relativas sobre la formación de ácidos grasos libres en el salvado de arroz normal almacenado a 25° C. Humedad relativa: (4), 32'5 por 100, (5) 53'3 por 100 y (6) 75'4 por 100.

por lo menos, cuatro meses sin un excesivo aumento en el contenido de ácidos grasos, *con tal que dichos salvados se hayan secado suficientemente y se mantengan a un bajo contenido en humedad.* El aumento de ésta en el material previamente desecado ocasiona un rápido incremento de los ácidos libres en el aceite (fig. 17).

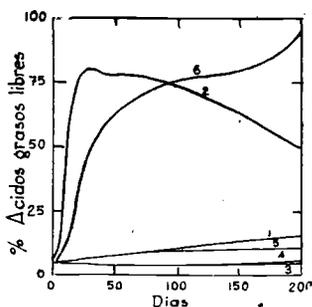


Fig. 17.—Efecto sobre la formación de ácidos grasos libres en el salvado del arroz «reconstituido», previamente secado durante dos horas a 85° C., acondicionado por aumento de humedad y almacenado a 25° C. (1) muestra original. (2) muestra original elevada a una y media veces su humedad primitiva. (3) secada previamente sin aumentar la humedad. (4) secada previamente y restaurada a su humedad primitiva. (6) secada previamente y elevada a una y media veces su humedad primitiva.

TABLA XV

Almacenaje de salvado de arroz "reconstituido", secado por calentamiento, a 25° C. durante 130 y 200 días ()*

Tratamiento térmico	% Humedad	% Humedad después de siete meses	% Ac. grasos libres a los 130 días	% Ac. grasos libres a los 200 días
Ninguno	6'57	6'80	8'8	10'8
70° C. 1 hora	3'52	6'02	3'6	7'9
» 2 horas	3'05	4'41	3'7	4'5
» 3 horas	2'97	3'91	3'3	3'6
85° C. 1 hora	3'10	5'06	3'7	7'7
» 2 horas	2'02	3'42	3'3	4'7
» 3 horas	2'16	2'97	3'3	4'7
100° C. 1 hora	2'62	4'04	3'6	9'2
» 2 horas	1'65	2'58	3'4	4'8
» 3 horas	1'50	3'21	3'3	7'5
110° C. 1 hora	4'00	5'18	3'9	6'9
» 2 horas	1'82	2'95	3'6	5'8
» 3 horas	1'29	2'01	2'8	4'4

(*) Contenido en aceite, 18'01 por 100; ácidos grasos libres originales, 3'2 por.100.

»Las investigaciones referentes al efecto de los inhibidores químicos y de atmósferas inertes sobre el ritmo de formación de ácidos grasos libres en el salvado ordinario, indicaron que tales procedimientos no fueron eficaces para evitar la deterioración.»

EXTRACCIÓN DEL ACEITE.—A pesar de que el aceite de arroz se ha extraído y todavía se extrae por prensado mecánico, en los principales países productores (Japón, Estados Unidos, Italia) el procedimiento resulta desventajoso en varios aspectos (60) en comparación con la extracción por disolventes; en primer lugar, no es económico el prensado de materias primas con un contenido graso inferior al 20 por 100, ya que las tortas residuales aun contienen el 4-7 por 100, mientras que una adecuada extracción por disolventes orgánicos no deja en los residuos más del 1-1'5 por 100 de lípidos (principalmente ceras). Por otra parte, el salvado residual resulta menos estable cuanto mayor es su contenido en grasas.

En la extracción por prensado se obtienen mejores rendimientos realizando un calentamiento previo del salvado. NISHIMURA y NISHIMOTO (61) recomiendan efectuarlo cuando la substancia prima contiene el 7'5-8'5 por 100 de agua, y a 90° C. durante tres-cuatro minutos a baja presión, y después mantener esta temperatura a presión elevada durante doce-quinze minutos.

En cuanto a la extracción por disolventes, son muchas las investigaciones realizadas, siendo lo que mejor se ha estudiado el alcohol etílico, en el Japón, y el hexano comercial, en los Estados Unidos.

Extracción alcohólica.—Los japoneses son partidarios del empleo de este disolvente, en primer lugar, por circunstancias locales, y luego, porque ofrece la posibilidad de disminuir simultáneamente el porcentaje de ácidos libres del aceite. UENO, YUKIMERI y HAYASHI (62) consideran que el procedimiento es utilizable industrialmente para la desacidificación de aceites de arroz muy acidificados, empleando alcohol de 75-80° en proporción de cuatro veces el aceite. El alcohol, después de la primera extracción, se puede usar de nuevo en sucesivas extracciones sin previa rectificación, pero separa aceites cada vez con mayor acidez (63).

La extracción de un aceite de salvado con número de acidez 80 puede dar lugar a un aceite de número de acidez 10, después de cuatro sucesivas extracciones.

(60) MARKLEY.—Loc. cit.

(61) NISHIMURA y NISHIMOTO.—*J. Nippon Oil Tech. Soc.*, 1, 39-45 (1948).

(62) UENO, YUKIMERI y HAYASHI.—*J. Agr. Chem Soc.*, Japón, 19, 940 (1943).

(63) *IBID.*—20, 3-4 (1944).

No tenemos noticias de la existencia de alguna instalación industrial que emplee el etanol como disolvente para la extracción del aceite del salvado de arroz. Sin embargo, sabemos concretamente que la «Manchuria Soybean Industry Company» puso en funcionamiento en Dairen una instalación para la extracción alcohólica del aceite de la harina de soja capaz de tratar 100 Tm. diarias (64). Por considerar que el proceso podría aplicarse casi sin variantes a la obtención del aceite de arroz, creemos oportuno dar una idea del mismo.

«Cuando el aceite de soja se disuelve en alcohol absoluto a temperaturas superiores a 65° C. se obtiene una disolución homogénea. Al enfriar se forman dos capas: la inferior, constituida principalmente por aceite con una pequeña cantidad de alcohol, y la superior, que es fundamentalmente alcohol, conteniendo una pequeña proporción de aceite. Las cantidades relativas de las dos capas y sus respectivas composiciones dependen de la relación original disolvente-aceite, de la concentración de alcohol y de la temperatura.»

En la instalación de DAIREN la extracción se realiza mediante una batería de extractores rotatorios, en los que se efectúa una lixiviación de la semilla triturada, mediante alcohol de 99'8 por 100 a 82° C. bajo presión. La disolución resultante se enfría a unos 24° C. y se trasiega a un tanque cónico de separación, en cuyo fondo se recoge el aceite con un 5 por 100 de alcohol; se decanta y el disolvente es eliminado en un evaporador.

El aceite obtenido en estas condiciones, sin más tratamiento, es de buena calidad (número de acidez inferior a 0'2) y utilizable directamente para la alimentación humana sin posterior refinado.

El alcohol que sobrenada en el cono de sedimentación se devuelve al sistema extractor, continuando el ciclo hasta que su contenido excesivo de agua, ácidos, impurezas, etc., hace necesaria su destilación, en cuya operación se recuperan interesantes subproductos. A continuación se rectifica y deshidrata el alcohol para entrar de nuevo en el proceso.

Entre los subproductos recuperados en el destilador figuran azúcares, que cristalizan al destilar; por adición de ácido sulfúrico es posible beneficiar las saponinas, y finalmente, por lavado, se pueden separar los fosfátidos, con una pureza del 50-60 por 100. La harina residual sólo contiene el 0'5-1 por 100 de aceite, y se asegura que en el mercado se cotiza un 25 por 100 más para la alimentación que la harina obtenida por otros métodos.

Como vemos, el procedimiento es bastante atrayente porque permi-

(64) K. S. MARKLEY y W. H. GOSS.—*Soybean Chem. and Technol.* (1944). Chemical Publishing Co., Inc., USA.

te obtener un aceite de baja acidez y, asimismo, una fácil recuperación de valiosos subproductos.

La aplicación al salvado de arroz sería muy interesante, pues aparte de las mejoras que podrían conseguirse en la disminución del porcentaje de ácidos grasos libres en el aceite, el salvado tiene una notable cantidad de fosfátidos, que fácilmente serían recuperados.

En los países productores de petróleo es menos adaptable el método de extracción alcohólica, porque las fracciones volátiles empleadas como disolventes para la extracción de aceites son más económicas que el etanol, a lo que hay que añadir la desventaja que significa el mayor calor latente de evaporación de éste, así como el mayor coste inicial de la instalación. No obstante, consideramos que podría aplicarse con éxito en nuestro país, exento de recursos petrolíferos y, por el contrario, rico en productos y residuos agrícolas (subproductos del propio arroz servirían para el caso), susceptibles de ser transformados en alcohol en condiciones económicas.

Extracción con hexano:

En casi todas las experiencias realizadas en los Estados Unidos para la extracción por disolvente del aceite de salvado de arroz se ha empleado hexano comercial, una fracción ligera del petróleo. REDDI, MURTI y FEUGE (65) han investigado la acción disolvente del hexano sobre los salvados recién obtenidos en condiciones normales procedentes de seis variedades de arroz cultivadas en la parte Sur de su país, y sobre otras tres muestras de salvado obtenido en la elaboración del arroz «reconstituido». Aunque la extracción no presentaba serios problemas con los pequeños extractores verticales usados, la cantidad de disolvente empleada fué excesivamente elevada. Operando en frío (2-13° C.) se obtuvieron rendimientos del 90'5-96'2 por 100 del total de lípidos extractables, consiguiendo un aceite estable de color pardo rojizo, prácticamente exento de ceras y con un contenido en ácidos grasos libres del 4'2-5'7 por 100. Una nueva extracción de los residuos con hexano caliente a 60-65° C. dió un producto graso adicional, 1'9 por 100 sobre el residuo tratado, que rápidamente se solidificaba a la temperatura ambiente; se trataba de una fracción constituida en su mayor parte por ceras. La extracción de las ceras de los residuos del primer tratamiento en frío se experimentó también con otros disolventes: benceno, alcohol-benceno (2 : 1) y etanol del 95 por 100. De todos los disolventes el que producía un extracto mayor era el alcohol; sin embargo, el porcentaje de lípidos extraídos era el mismo que en el caso del hexano, ya que el alcohol extrae además azúcares y otras

(65) REDDI, MURTI y FEUGE.—*Rice Jour.*, 51, 20, dic. (1948).

substancias alcohol-solubles. El extracto ceroso de color más aceptable era el obtenido con hexano, siendo el más obscuro el correspondiente al alcohol. Asimismo, la velocidad mínima de extracción correspondió al alcohol.

SWIFT, FORE y DOLLEAR (66), estudiando las características de extracción del aceite de arroz con hexano en operaciones discontinuas, llegan también a rendimientos en aceite crudo del orden del 91 por 100 del contenido total.

Se puede mejorar la eficiencia de la extracción por desecación del salvado. Experiencias realizadas por TAKESHITA, MARUYAMA y ONO (67) indican que la facilidad de extracción del aceite crece linealmente cuando disminuye el contenido en humedad.

También favorecen la extracción el calentamiento y la agitación del disolvente. Los mismos investigadores japoneses TAKESHITA y MARUYAMA (68), extrayendo con disolventes y a temperatura ambiente y sin agitación, durante sesenta minutos, un salvado de arroz con un total de grasas del 20 por 100, consiguen el 17.9 por 100 de rendimiento en diez minutos.

La extracción del salvado de arroz, que resulta fácil con pequeños extractores discontinuos, ofrece varios problemas en el caso de operaciones en gran escala, sobre todo si se trata de extractores discontinuos con agitación o en proceso continuo. Estas dificultades surgen casi enteramente de la gran cantidad de materiales finos que contiene el salvado. Una solución, todavía no lograda, sería la formación de aglomerados de pequeño tamaño, con un espesor óptimo y con la suficiente resistencia mecánica para soportar sin desintegración las manipulaciones mecánicas a que deben ser sometidos durante la extracción, eliminación del disolvente y secado.

Durante la extracción las partículas finas quedan suspendidas en el disolvente y resulta francamente dificultosa su separación; ello obliga normalmente a que las unidades extractoras trabajen por debajo de su capacidad normal por los inconvenientes con que se tropieza en la filtración.

MORRIS, SWIFT y DOLLEAR (69) realizaron estudios sobre la fracción constituida por los finos del salvado, con el fin de eliminar los inconvenientes durante la extracción. Las partículas finas producidas durante la extracción piloto del salvado de arroz consistían en una

(66) C. E. SWIFT, S. P. FORE y F. G. DOLLEAR.—*J. Am. Oil Chem. Soc.*, 27, 14 (1950). Ref. C. A. 44, 2.261 g. (1950).

(67) YASUHIKO TAKESHITA, SEICHI MARUYAMA y YASHIKI ONO.—*J. Nippon Oil Technol. Soc.* 2, núm. 1, 9-26 (1949). Ref. C. A. 43, 561.011 (1949).

(68) Idem.—*J. Nippon Oil Technol. Soc.*, 2, núm. 1, 2-9 (1949). Ref. C. A. 43, 5.610d (1949).

(69) N. J. MORRIS, C. E. SWIFT y F. G. DOLLEAR.—*The Rice Journ.*; 53, 6. Septiembre 1950.

alta proporción de material (67.5 por 100), que pasaba a través de un tamiz de 400 mallas por pulgada. Según los datos obtenidos, la tendencia de los finos a quedar suspendidos en el aceite depende en gran parte de la humedad del salvado; pasan menos finos al disolvente (hexano comercial) cuando se extrae salvado humedecido (15.6 por 100).

El aumentar el contenido en humedad del salvado comercial hasta un 16 por 100, no tiene efectos sobre el rendimiento en aceite recuperado. Sin embargo, se perjudica la facilidad de extracción, según se deduce de los trabajos de TAKESHITA, MARUYAMA y ONO, antes citados.

En la figura 18 puede verse el esquema general, según COLLIER (70),

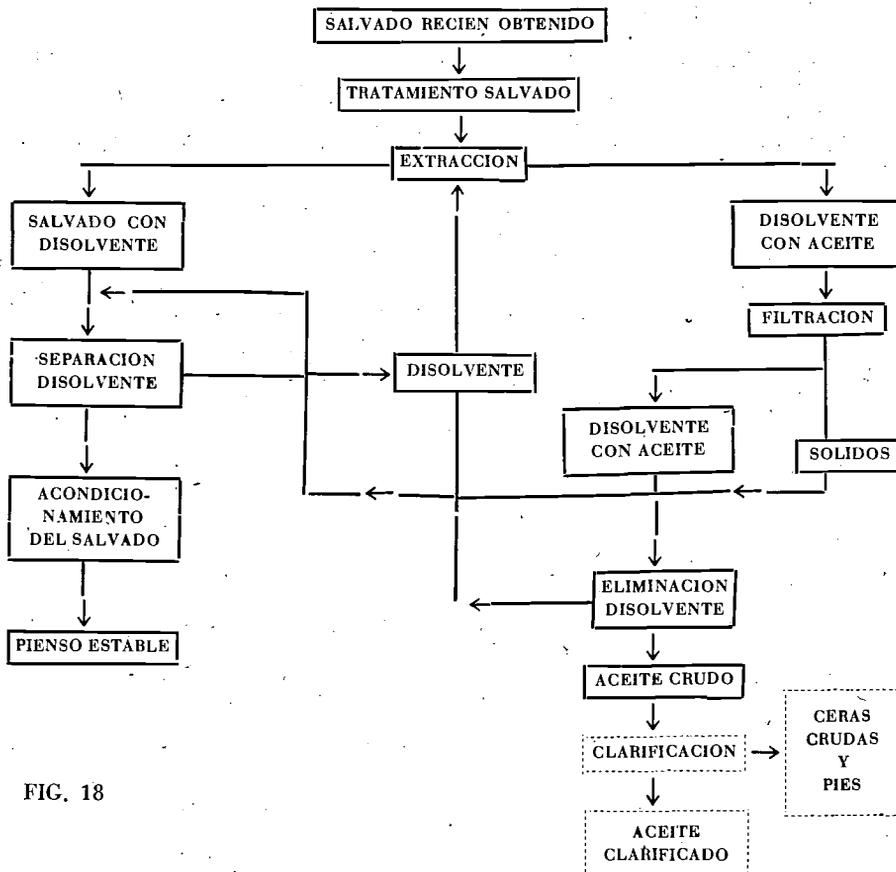


FIG. 18

(70) B. D. COLLIER.—*The Rice Journ.*, 53, núm 8, págs. 6-8. Agosto 1950.

del proceso de extracción por disolventes del salvado de arroz seguido en una instalación continua americana capaz de tratar 50 Tm. por día, que seguramente debe corresponder a la ya citada de HOUSTON. Fácilmente se aprecia que el procedimiento es muy similar al que normalmente se sigue en la extracción por disolventes de la mayoría de las materias primas oleaginosas. No obstante, las variaciones en los detalles de diseño del equipo, así como en las técnicas de trabajo, son muy pronunciadas. Esta instalación trabaja con un extractor vertical continuo «Allis-Chalmers», del tipo inmersión a contracorriente, modificado según las exigencias particulares del salvado de arroz; emplea hexano comercial como disolvente. He aquí, según COLLIER, los más importantes factores a tener en cuenta para alcanzar buenos resultados en la extracción del salvado de arroz:

- 1.º Adecuado acondicionamiento del salvado antes de la extracción.
- 2.º Cuidadoso control de la cantidad de carbonato cálcico mezclado con el salvado durante la molienda.
- 3.º Cuidadosa vigilancia del flujo de materiales, salvado y disolvente.
- 4.º Adecuado tiempo de contacto en el extractor.
- 5.º Apropiaada temperatura de extracción.
- 6.º Óptima concentración de aceite en el disolvente efluente.
- 7.º Velocidad máxima del disolvente cargado de aceite, compatible con una buena sedimentación de las partículas finas.
- 8.º Descarga continua del salvado residual cuidadosamente controlada.

Del salvado agotado se separa el disolvente por los métodos normales de aplicación indirecta de calor seguida de vapor directo para eliminar las últimas trazas. Los sólidos que lleva el disolvente efluente se separan por filtración y se privan del mismo juntamente con el salvado extractado. Los últimos pasos en el acondicionamiento del salvado exento de disolvente son: trituración para desintegrar las porciones groseras procedentes de las tortas formadas, ajuste de la humedad y, en algunas ocasiones, ajuste del contenido en proteínas. Se obtiene de esta forma un pienso estable y rico en proteínas más nutritivo, más agradable y digestivo para el ganado que el salvado no extraído, frecuentemente rancio y maloliente.

Después de filtrado el disolvente efluente se procede a la separación del aceite por destilación del hexano. Concentrada así la fracción aceitosa, pasa luego a una columna agotadora que funciona al vacío. Los últimos vestigios de disolvente se eliminan, como en el caso del salvado, con el empleo de vapor directo.

El aceite crudo obtenido así resulta ser perfectamente estable, con un contenido en ácido graso libre del 3 al 6 por 100. La acidez

no aumenta apreciablemente después de un almacenamiento de tres semanas en las condiciones atmosféricas normales.

COMPOSICIÓN DEL ACEITE.—Características y composiciones de aceites de arroz de origen y cultivo diversos, en muchas ocasiones desconocidos, se han dado a conocer por un gran número de investigadores. Los datos reunidos varían en ocasiones entre límites bastante amplios, lo cual es comprensible por la gran multitud de factores que afectan la composición (variedad de arroz, terreno de cultivo, clima, abonado, etcétera) y, además, porque lógicamente no siempre se ha tenido un mismo criterio en cuanto a los métodos de análisis empleados. No obstante, para tener una idea de conjunto, damos a continuación algunos resultados analíticos de distinta procedencia.

El contenido en ácidos grasos libres es el dato que más variación ofrece, dependiente exclusivamente de la dilación habida en la extracción del aceite y de la inactivación de la lipasa causante de la escisión hidrolítica. Así, por ejemplo, en 1903 BROWNE (71), entre las constantes fisicoquímicas de un aceite de arroz cultivado en Luisiana (Estados Unidos), cita un contenido en ácidos grasos libres del 85'5 por 100. TSUJIMOTO, en 1911 (72), da el 17'4 por 100 para un aceite de arroz de origen japonés. Más tarde JAMIESON (73), en 1926, analiza un aceite norteamericano obtenido por extracción etérea, y obtiene una acidez del 16'9 por 100. CRUZ y colaboradores (74) analizan dos muestras de aceite de arroz cultivado en Filipinas, y encuentran una acidez del 20'5-21'1 por 100. Y en fin, más recientemente, MURTI y DOLLEAR valoran los ácidos grasos libres de dos muestras de aceite de arroz («Blue Bonnet», cultivado en Texas, y «Zenith», en Arkansas), obtenidos por extracción con hexano, del salvado recién salido del molino y encuentran el 4'6 por 100 y 6'1 por 100, respectivamente.

Dejando aparte el porcentaje de ácidos libres (como vemos, es muy variable), que en último término es un dato que depende del mayor o menor tiempo de actividad de la lipasa, prestaremos atención a los componentes del aceite y a sus principales características fisicoquímicas.

Dos fracciones se advierten a primera vista: el aceite propiamente dicho o porción líquida y la cera o parte sólida.

(71) C. A. BROWNE.—*J. Am. Chem. Soc.*, 25, 948-54 (1903). Ref. K. S. MURTI y F. G. DOLLEAR.—*The Rice Journ.*, 52, 14. Enero 1949.

(72) M. TSUJIMOTO.—*Chem. Rev. Fett-Hart-Ind.*, 18, 11-12 (1911). *The Rice Journ.*, 52, 14. Enero 1949.

(73) G. S. JAMIESON.—*J. Oil & Fat Ind.*, 3, 256-61 (1926). *The Rice Journ.*, 52, 14. Enero 1949.

(74) A. O. CRUZ.—*J. Oil & Fat Ind.*, 48, 5-12 (1932). *The Rice Journ.*, 52, 14. Enero 1949.

Aunque en la actualidad no hay duda sobre la existencia de una fracción cerosa entre los lípidos del arroz, algunos investigadores no hacen mención de la misma (75, 76 y 77). Ello puede ser debido (78) a que algunos disolventes, especialmente cuando se emplean bajo ciertas condiciones, extraen un aceite prácticamente libre de ceras o bien a que, depositada espontáneamente, la mayor parte de la cera es separada inadvertidamente; por ejemplo, durante la filtración del aceite crudo.

Según JAMIESON (76), la composición del aceite de arroz es la siguiente:

Oleína	41'0 %
Linoleína	36'7 »
Miristina	0'3 »
Palmitina	14'3 »
Estearina	1'8 »
Araquina	0'5 »
Lignocerina	0'4 »
Insaponificable	4'6 »

Veamos unos datos recientes de MURTI y DOLLEAR (79) sobre la composición de dos aceites crudos obtenidos por extracción con disolventes de los salvados procedentes de las variedades de arroz «Blue Bonnet» y «Zenith», y del mismo aceite «Blue Bonnet» refinado.

Constituyente	«Blue Bonnet»	«Zenith»	«Blue Bonnet» refinado
Conjugación:			
Diena	0'97	1'26	1'01
Triena	0'0055	0'029	0'0041
Tetraena	0'063	0'095	0'015
Glicéridos del:			
Acido linolénico ...	0'80	1'06	0'84
Acido linoleico ...	33'2	30'6	33'1
Acido oleico	45'0	46'0	46'3
Acidos saturados ...	17'1	17'3	17'1
Insaponificables..	3'9	5'0	2'7

(75) A. O. CRUZ, A. P. WERT y N. B. MENDIELA.—*Philippine J. Sic.*, 47, 487 (1932).

(76) G. S. JAMIESON.—Loc. cit.

(77) H. S. MITCHELL y M. F. LAURO.—*Oil & Soap*, 14, 215 (1937). P. B. V. REDDI y K. S. MURTI.—*The Rice Jour.*, 51, 20. Diciembre 1948.

(78) REDDI y MURTI.—*The Rice Jour.*, 51, 20. Diciembre 1948.

(79) K. S. MURTI, F. G. DOLLEAR.—*The Rice Jour.*, 52, 14. Enero 1949.

Y hé aquí las características fisicoquímicas de estos mismos aceites:

Constituyente	«Blue Bonnet»	«Zenith»	«Blue Bonnet» refinado
Peso específico 25°/25° ...	0'9187	0'9212	0'9166
Indice de refrac. n _d ^{25°} ...	1'4720	1'4700	1'4708
Indice de iodo	102'0	100'3	102'3
Indice de thiocianógeno.	75'9	74'4	75'7
Indice de saponificación.	185'4	183'4	187'6
Núm. de hidróxilo	8'7	14'0	5'0
Acidos saturados	16'3	16'5	16'3
Indice de iodo de los ácidos libres	105'7	104'2	105'4

KIMM y NOGUCHI (80) estiman el porcentaje de glicéridos de ácidos grasos sólidos del aceite de germen de arroz en un 25 por 100, y en un 75 por 100 los correspondientes a ácidos grasos líquidos. Los ácidos grasos sólidos son los siguientes:

Acido palmítico	90 %
Acido aráquico	3 »
Acido cerótico	} en pequeña proporción
Acido behémico	
Acido mirístico	
Acido esteárico	

y los líquidos:

Acido linolénico	22-23 %
Acido oleico	77-78 »

El mismo KIM da posteriormente (81) las siguientes características para el aceite de germen de arroz:

Indice de iodo	114'8
Indice de saponificación	183'0
Indice de acetilo	10'6
Indice de acidez	26'5
Insaponificable	5'28 %

(80) R. H. KIMM y T. NOGUCHI.—*Bull. Inst. Phys. Chem. Res.* (Tokyo), 12, 271 (1933).

(81) R. H. KIMM.—*Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res.*, 34, 637 (1938); *C. Z.* 3.256 (1938).

El análisis de un aceite de arroz comercial japonés dió las siguientes características fisicoquímicas, según UENO (82):

Indice de saponificación	180'5
Indice de iodo	102'2
Indice de acidez	13'7

Analizadas por separado las fracciones líquida y sólida dieron los siguientes resultados:

	Fracción líquida	Fracción sólida
Indice de saponificación	187'8	158'8
Indice de iodo	106'7	97'1
Indice de acidez	7'0	14'5

A continuación damos unos datos más recientes procedentes de otro investigador japonés (83), que corresponden a una media de 23 muestras analizadas:

Densidad d_4^{30}	0'912-0'918
Indice de saponificación	179-187
Indice de refracción n_D^{30}	1'4664-1'4708
Insaponificables	3'6-5'0 %

El contenido en cenizas era 0'13-0'72, disminuyendo hasta 0'0 por 100 por refinación. La parte líquida contenía todavía una considerable cantidad de materia insaponificable.

NOBORI (84) analiza un aceite de arroz producido en Indochina y obtiene los siguientes resultados:

Acidos saturados	23'33 %
Acido oleico	45'57 >
Acido linoleico	31'10 >
Insaponificables	4'98 >

(82) UENO.—*J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 40, 200 B (1937); C. Z. 1.693 (1938).

(83) T. TSUCHIYA.—*J. Nippon Oil Technol. Soc.*, 1, 10 (1948); C. A. 43, 5.611 (1949).

(84) H. NOBORI.—*J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 46, 15 (1943); C. A. 42, 6.141 (1948).

Confirma la presencia de alcohol metílico y sitosterol en la porción insaponificable, y llega a la conclusión de que este aceite no difiere mucho del aceite de arroz japonés.

Veamos ahora el análisis realizado por CRUZ, WERT y ARAGÓN (85) en el aceite obtenido de la variedad del arroz «Ramai» cultivado en Filipinas:

Glicéridos del ácido oleico	45'3	%
Glicéridos del ácido linoleico	27'6	»
Glicéridos del ácido mirístico	0'10	»
Acido palmítico	16'9	»
Acido esteárico	2'6	»
Acido Aráquico	0'5	»
Acido lignocérico	0'9	»
Insaponificables	4'0	»

Y, por último, el análisis de un aceite de salvado de arroz dió, según D'CONNO y FINELLI (86); como componentes los glicéridos de los ácidos oleico, linoleico, aráquico, esteárico y palmítico, con las siguientes constantes:

Índice de saponificación	189'13
Índice de acidez	101'25
Índice de iodo	100'77
Insaponificables	1'41 %

REFINACIÓN.—Grandes dificultades se han encontrado normalmente en la refinación del aceite crudo de arroz y muy variados han sido los métodos estudiados y propuestos. El primer paso obligado lo constituye la eliminación de la fracción cerosa, que al mismo tiempo representa un valioso subproducto. La separación de los ácidos grasos libres y la decoloración y desodorización son las siguientes operaciones necesarias:

REDDI, MURTI y FEUGE (87) experimentan la extracción en frío y con tiempo controlado para lograr una fracción oleosa prácticamente exenta de ceras; recuperan posteriormente las mismas realizando una segunda extracción en caliente. No creemos que tenga aceptación práctica este método por la enorme proporción de disolvente requerida, aparte de que la selectividad en la separación no es perfecta.

(85) CRUZ, WERT y ARAGÓN.—*Philippine J. Soc.*, 48, 5 (1932).

(86) E. D'CONNO y L. FINELLI.—*Ann. Chim. Applic.*, 20, 26 (1930); C. Z. 1.158 (1930).

(87) REDDI, MURTI y FEUGE.—*Loc. cit.*

Mejor es realizar una extracción total lo más efectiva posible, en caliente, y proceder luego a la separación de la fracción sólida. El aceite crudo obtenido con disolventes ya hemos visto que es prácticamente estable, seguramente por la destrucción de las enzimas hidrolíticas al elevar la temperatura en las operaciones propias de la extracción, sobre todo en la fase de eliminación del disolvente. Así, pues, puede hacerse uso del factor tiempo para conseguir una precipitación perfecta de los sólidos.

NISHIMURA (88), para la separación de cera, utiliza cilindros de porcelana sin vidriar. Luego propone (89) emplear los mismos cilindros cubiertos con tela de filtro. El mejor rendimiento lo consigue a 20-25° C., con vacío de 50 mm. de mercurio.

KAWAKAMI (90) describe la separación de la cera mediante el empleo de centrifugas del tipo cesta y «De Laval». SATO (91) estima la velocidad de precipitación de la cera en el aceite de 0'016 mm. por hora, y completa el estudio de la velocidad de rotación de la centrifuga, junto con otros factores, para deducir las condiciones óptimas del descerado.

Mediante dilución con acetona en frío (92) puede conseguirse una más completa separación de las ceras; sin embargo, este método no creemos que pase de los límites del laboratorio.

La eliminación de los ácidos grasos libres contenidos en el aceite de arroz se ha intentado por varios caminos. El arrastre por destilación en corriente de vapor y la esterificación de los mismos con glicerina, así como la extracción selectiva de los aceites con metanol y etanol y la neutralización con sosa concentrada a 100-150° C., son experiencias realizadas por UENO y colaboradores (93), en las que se consigue rebajar el grado de acidez desde 50-55 hasta 3-4, mediante extracción por dos veces con alcohol de 95 por 100. El método de desacidificación por extracción selectiva de los ácidos mediante disolventes apropiados resulta cada día más prometedor, no sólo para el caso del aceite de arroz, sino para todos los aceites en general, sobre todo después de los completos trabajos realizados por MARTÍNEZ MORENO con el aceite de oliva (94). NAKAJIMA y otros (95) logran desodo-

(88) NISHIMURA.—*J. Nippon Oil Technol. Soc.*, 1/1, 7 (1948); C. A. 43, 5.611 (1949).

(89) NISHIMURA.—*J. Nippon Oil Technol. Soc.*, 1/1, 18 (1948).

(90) KAWAKAMI.—*J. Nippon Oil Technol. Soc.*, 2/1, 33 (1949).

(91) KAZUO SATO.—*J. Nippon Oil Technol. Soc.*, 1/2, 2 (1948); C. A. 43, 5.611 (1949).

(92) REDDI, MURTI y FEUGE.—*Loc. cit.*

(93) S. UENO e Y. OTA.—*J. Soc. Chem. Ind. Japan, Suppl. binding*, 43, 74 (1940); C. A. 4.932 (1940). S. UENO y R. TAKENTI.—*Ibid.*, 42, 46 (1939); *Id.*, 42, 75 (1939).

(94) J. M. MARTÍNEZ MORENO.—*Com. Técnica* núm. 1, Instituto Especial de la Grasa, Patronato «J. de la Cierva», C. S. de I. C.

(95) NAKAJIMA, KOSUGE y KANRAKI.—*J. Nippon Oil Technol. Soc.*, 1/3, 30 (1948); C. A. 43, 5.609 C (1949).

rizar completamente y disminuir el número de acidez del aceite de arroz por calentamiento a 180-190° C., bajo presión de 0'07 mm. y destilación en torre. Un aceite de arroz con número de acidez 99, destilado a 160° C. durante cuatro horas, con vacío de 0'06-0'08 mm., deja un residuo (68'4 por 100) con número de acidez 5'4, y un destilado (31'4 por 100) con número de acidez 191'6 (96).

BAN (97) probó también la separación de los ácidos grasos por destilación valiéndose de un elevado vacío (0'02-0'03 mm. de mercurio).

Por ahora el método más comúnmente seguido para la eliminación de la acidez del aceite de arroz ha sido la neutralización alcalina. Como las pérdidas aumentan con la mayor proporción de ácidos grasos libres, es conveniente tratar aceites de baja acidez, lo que requiere extraer el aceite de los subproductos lo más prontamente posible una vez obtenidos en el molino.

Aunque un alto contenido en ácidos grasos libres constituye frecuentemente el mayor escollo en la refinación, no suele ser el único. Hay otro inconveniente capital, que es la dificultad de separación de los jabones formados en la neutralización, en lo cual juegan un papel importante las saponinas que acompañan al aceite. Esta dificultad se presenta incluso en aceites de arroz de baja acidez neutralizados con sosa según procedimientos normales. Por estas circunstancias existe una gran diversidad de opiniones en cuanto a la concentración alcalina más adecuada. Ya hemos citado más arriba las experiencias de UENO empleando sosa concentrada; el mismo UENO (98) da cuenta de la refinación del aceite de salvado de arroz de elevada acidez por lavado con sosa diluida (0'5-3 por 100) o carbonato y bicarbonato sódicos en solución al 1 por 100.

Por nuestra parte hemos obtenido una buena sedimentación del jabón empleando sosa concentrada al neutralizar aceites de elevada acidez.

Las pérdidas encontradas en la refinación alcalina de aceite con un contenido relativamente bajo de ácidos grasos han sido descritas por DRESSLER (99), KESTER y VAN ATTA (100). DRESSLER consiguió disminuir las pérdidas desde el 40 por 100 al 16 por 100, por adición,

(96) NAKAJIMA y KOSUGE.—*J. Nippon Oil Technol. Soc.* 2, núms. 2-3, 8 (1949); C. A. 43, 8.705 h (1949).

(97) H. BAN.—*J. Nippon Oil Technol. Soc.*, 2, núms 2-3, 48 (1949); C. A. 43, 8.709 h (1949).

(98) S. UENO. *J. Soc. Chem. Ind. Japan, suppl. binding*, 44, 291 (1941); C. A. 44, 7.569 h (1950).

(99) R. G. DRESSLER.—*Oil & Soap*, 17, 124 (1940).

(100) E. B. KESTER y G. R. VAN ATTA.—*Oil & Soap*, 19, 119 (1942).

junto con la lejía, de una solución acuosa de silicato sódico al 1 por 100 y de agua, antes de la sedimentación.

SAKURAI (101) asegura que un previo tratamiento del aceite crudo con 0'5 por 100 de ácido sulfúrico, clorhídrico u oxálico, antes de la neutralización, conduce a un mayor rendimiento en aceite neutro.

REDDI, MURTI y FEUGE (102), realizando pruebas de refinación de aceites con 4'9 por 100 de ácidos grasos libres con sosa de varias concentraciones, llegan a la conclusión general de que una lejía de sosa demasiado concentrada o un ligero exceso de la misma dan lugar a elevadas pérdidas. En general, sin embargo, las pérdidas de refinación para el aceite de arroz no eran más altas que las logradas normalmente, en similares condiciones, con el aceite de semilla de algodón. Estos mismos investigadores lograron resultados plenamente satisfactorios neutralizando el aceite disuelto en hexano comercial. En una experiencia típica disuelven 400 gr. de aceite crudo en 400 gr. del disolvente y añaden suficiente lejía de sosa de 16° Bé. para neutralizar los ácidos grasos y dejar un exceso de sosa del 0'5 por 100. Después de agitar a 24° C., durante treinta minutos, el frasco en que se hacía la operación, fué sumergido en un baño de agua a 60° C., y la agitación se continuó durante quince minutos más. Los posos se dejaron sedimentar durante una hora a dicha temperatura, después de lo cual se enfrió hasta la temperatura ambiente. Las pérdidas alcanzadas en estas condiciones se elevaron al 11'7 por 100, y el color del aceite fué de 70 amarillo y 7'3 rojo, según la escala de LOVIBOND.

- (101) K. SAKURAI.—*J. Nippon Oil Technol. Soc.*, 2/1, 47 (1949); C. A. 43, 5.610 (1949);
(102) REDDI, MURTI y FEUGE.—*Loc. cit.*

Datos de refinado del aceite de arroz^a

Muestra	Lejía ° Bé.	% Exceso lejía usada—b	Tiempo agitado frío min.	Tiempo de agitado y temp. baño caliente min.—C.	Pérdidas en el refinado %—c	Color rojo y viribonda del aceite ref 70 amarillo
R—5	12	0'5	45	20 65	21'0	6'6
R—6	16	0'5	45	20 65	19'6	8'1
R—13	20	0'5	45	20 65	47'7	10'1
R—11	16	0'5	20	20 65	19'3	8'2
R—8	16	0'5	90	20 65	20'3	8'4
R—9	16	0'2	45	20 65	47'9	9'9
R—12	16	0'5	45	20 80	16'4	16'3
R—10—(d) ...	16	0'5	25	12 65	16'4	6'7

a — Contenido en ácido libre, 4'9 por 100; color, 35 amarillo y 5'3 rojo (una pulgada de columna).

b — Exceso de hidróxido sódico sólido basado en el peso del aceite usado.

c — Los posos refundidos dos veces.

d — 1'5 por 100 de silicato sódico al 50 por 100 se mezcló con el aceite durante cinco minutos antes de añadir la lejía.

Comparados estos resultados con los obtenidos sin el empleo de disolventes, según puede verse en la tabla, pueden considerarse como francamente buenos.

Las pérdidas más bajas las consiguieron con carbonato sódico al 15 por 100, empleando 2'5 veces la cantidad teórica necesaria, calentando el aceite a 50° C. y agregando una segunda porción de carbonato al 5 por 100. No se encuentran así dificultades en cuanto a la formación de espuma y las pérdidas son del 10'5 por 100. Sin embargo, el aceite neutralizado todavía contenía 0'34 por 100 de ácidos grasos libres.

DECOLORACIÓN.—En cuanto a la decoloración, se han llegado a conseguir aceites aceptables dentro de los límites fijados para los comestibles. He aquí los principales procedimientos experimentados que han conducido a buenas decoloraciones.

UENO y ASANO (103) obtienen buenos resultados soplando aire dentro de una mezcla formada por el aceite e igual peso de ácido sulfúrico al 10 por 100; emplean vanadio como catalizador y elevan la temperatura a 90-95° C. La materia colorante es de esta manera oxidada y disuelta en el sulfúrico diluido. Para el aceite crudo es adecuado un tratamiento de siete horas.

También SAKURAI (104) afirma haber obtenido buenos resultados por insuflación de aire a un aceite calentado a 90° C. y mezclado con una disolución de ácido oxálico al 10 por 100; sirven igualmente el sulfúrico o el clorhídrico al 0'5 por 100, en cuyo caso es suficiente calentar a 70° C.

Por adición de 0'1-1 por 100 de ácido acético a una arcilla decolorante ácida, consigue TSUCHIYA (105) disminuir los colores amarillo y verde, aunque aumentó el rojo; probaron también el ácido sulfúrico, pero consiguen el producto de mejor color añadiendo ácido fosfórico (0'1-0'5 por 100). También les dió buenos resultados el tratamiento con hierro activo.

Tratando el aceite de arroz con un 2 por 100 de agua oxigenada al 35 por 100 pierde el 69 por 100 de color, según KAWAI (106), quien asegura que este tratamiento es preferible al carbón activo o arcilla ácida. Poco después el mismo KAWAI (107) dice haber obtenido mejo-

(103) S. UENO y S. ASANO.—*J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 48, 76 (1945); C. A. 42, 6.555 c (1948).

(104) Ko SAKURAI.—*J. Nippon Oil Technol. Soc.*, 2, núms. 2-3, 25 (1949); C. A. 43, 8.709 (1949).

(105) T. TSUCHIYA.—*J. Nippon Oil Technol. Soc.*, 1, núm. 3, 24 (1949); C. A. 43, 5.611 (1949).

(106) J. KAWAI.—*J. Nippon Oil Technol. Soc.*, 2/1, 30 (1949); C. A. 43, 5.611 (1949).

(107) J. KAWAI.—*J. Nippon Oil Technol. Soc.*, 2/3, 16 (1949); C. A. 44, 5.618 (1950).

res resultados completando el tratamiento con agua oxigenada mediante un 4 por 100 de arcilla ácida o bien arcilla ácida-carbón activo.

REDDI, MURTI y FEUGE tampoco encuentran serias dificultades en el blanqueo del aceite de arroz. El color verdoso obscuro, debido a la clorofila, de un aceite ya neutralizado lo eliminan simplemente por tratamiento con una pequeña cantidad de arcilla ácida y carbón activo.

En la refinación del aceite obtenido en Valencia por la Federación de Agricultores Arroceros de España, en la prueba de prensado a que hemos hecho alusión en la introducción, tampoco encontramos otros dificultades en conseguir un aceite de color plenamente satisfactorio mediante el empleo de arcillas activas juntamente con carbón.

Como vemos, el obtener un aceite de arroz con un color aceptable no presenta graves inconvenientes haciendo uso de los procedimientos generales empleados en la industria aceitera.

La desodorización tampoco presenta dificultades especiales.

APLICACIONES.—El aceite de arroz, tal como se venía obteniendo hasta hace poco, se presentaba en el mercado como producto de muy mala calidad y, por lo tanto, era muy poco apreciado; la sulfonación para la fabricación de auxiliares de la industria textil constituía la aplicación más importante. Después de los adelantos conseguidos como consecuencia de las investigaciones realizadas, sobre todo en los últimos diez años, las perspectivas han cambiado radicalmente y son francamente alentadoras. Hoy en día ya no hay dudas sobre la posibilidad de emplear el aceite de arroz para la alimentación humana. A continuación exponemos unos datos analíticos comparativos sobre la composición de los aceites de salvado de arroz, cacahuete y algodón, refinados según FEUGE y REDDI (108).

Composición y otras características de los aceites de

	Salvado de arroz	Cacahuete	Algodón
Ácidos grasos:			
Saturados, %	17'6	20'0	24'0
Oleico, %	47'6	50'0	24'6
Linoleico, %	34'0	30'0	51'0
Linolénico, %	0'8	—	—
Índice de iodo	102'3	95'0	109'2
Materia insaponificable, %	2'7	0'5	0'5

(108) FEUGE y REDDI.—*J. Am. Oil Chem. Soc.*, 26, 349 (1949).

La estabilidad térmica (punto de inflamación, etc.) y las constantes de cristalización del aceite de arroz, de fundamental importancia con respecto a su empleo para frituras y en la confección de mayonesas, aderezos de ensaladas y otros productos de emulsión, le definen como apto para usos comestibles. Cuando el aceite de algodón se prepara para la manufactura de mayonesas y otros productos similares, se somete a un proceso de suave enfriamiento y filtración, conocido con el nombre de «winterización», para separar la denominada fracción de estearina, que, de lo contrario, se separaría a las temperaturas de la nevera. Este proceso es crítico y requiere cuatro-seis días para completarse. El aceite de arroz es susceptible de ser «winterizado» más rápidamente (26 horas) y con un alto rendimiento en aceite fluido (94'5 por 100), mientras que con el aceite de algodón sólo se consigue el 65-75 por 100.

La hidrogenación del aceite de arroz no presenta dificultades; se realiza con normalidad y va acompañada de una notable disminución de color (109). FEUGE y REDDI comparan también los productos de hidrogenación de los aceites de arroz, cacahuet y soja en cuanto a consistencia y plasticidad, apreciando una gran similaridad (110).

El aceite de arroz bruto teniendo un elevado número de acidez, esterificado con etanol hasta un contenido de 80 por 100 de ester, dió, por hidrogenación, según KAWAI y KINOSHITA (111), un satisfactorio sustituto para la manteca de cacao; sus constantes eran: punto de fusión, 33'2°-33'6° C; número de acidez, 2'7; índice de iodo, 6'1.

UENO y KOMORI (112) preparan un alcohol superior no saturado por reducción a 325-35° C. y 40 atm. de presión, durante 1-2 horas, empleando cinc-óxido de cromo como catalizador.

Mejor rendimiento en alcoholes obtiene IWAI (113) hidrogenando el éster metílico de los ácidos grasos con 20 por 100 de un catalizador a base de óxido ferroso-férrico y óxido de cinc, en la relación 1 : 2 en setenta minutos, a 330° C. y con una presión inicial de hidrógeno de 100 atm. se llega a un rendimiento de 90'5 por 100 de alcoholes. El aceite de arroz no esterificado dió en tales condiciones sólo el 72'8 por 100.

TAKAHASHI (114) realiza la reducción del éster metílico en corriente de hidrógeno al vacío, durante treinta-noventa minutos, a 390° C. y con 12 por 100 de cinc-óxido de cromo como catalizador; obtiene

(109) FEUGE y REDDI.—*J. Am. Oil Chem. Soc.*, 26, 349 (1949).

(110) S. TSUTSUMI.—*J. Nippon Oil Technol. Soc.*, 1/3, 12 (1948); C. A. 43, 5.610 (1949).

(111) J. KAWAI y J. KINOSHITA.—*Ibid.*, 2 núm. 6, 33-7 (1949).

(112) S. UENO y S. KOMORI.—*J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 49, 74 (1946); C. A. 42, 6.311 (1948).

(113) M. IWAI.—*J. Nippon Oil Technol. Soc.*, 2/6, 19 (1949); C. A. 44, 5.618 (1950).

(114) K. TAKAHASHI.—*J. Nippon Oil Technol. Soc.*, 2/5, 19 (1949); C. A. 44, 5.618 (1950).

38-68 por 100 de alcoholes no saturados, deteniendo la reacción cuando se han hidrogenado simultáneamente del 10 al 21 por 100 de los dobles enlaces, quedando entonces todavía de 62 a 32 por 100 de ésteres sin reducir.

Por hidrogenación de la cera de arroz puede obtenerse un producto sustituto de la cera carnauba de punto de fusión 76° C. (115). NISHIMURA y MURAKOSHI (116) obtienen los mejores resultados hidrogenando la cera a 130 atm. y 300° C., con un catalizador formado por óxido crómico-cobre-bario.

UENO y Aso (117) detallan experimentos para la obtención de oleína y, entre otras aplicaciones, estudian la acción antioxidante del aceite en el caucho.

La posibilidad de obtener, a partir del aceite de arroz, un sustituto del aceite de castor es estudiada por KUWAYAMA (118).

El ácido oleico obtenido del aceite de arroz tiene un índice de yodo de 117,3, según NAITO y TSUCHIYA (119), y no puede darse al uso textil sin antioxidantes.

De la calidad del aceite de arroz refinado hablan también SWIFT, FORE y DOLLEAR (120).

La estabilidad del aceite de arroz, así como la de sus productos de hidrogenación en relación al enranciamiento, es doble que la correspondiente a las grasas vegetales comercialmente aceptables.

Sin embargo, aparte de su tendencia al enranciamiento, ciertos tipos de aceites están sujetos a una peculiar forma de alteración, conocida como «Flavor reversión». La susceptibilidad del aceite de soja a la misma es bien conocida y constituye un serio problema con respecto a su uso en productos alimenticios. Aunque los trabajos realizados hasta ahora sobre este fenómeno en relación al aceite de arroz no han sido extensos, lo hecho por el momento indica que también este aceite es susceptible de experimentar esta perjudicial modificación. Aceites de arroz recientemente desodorizados, almacenados en recipientes cerrados a la temperatura ambiente y expuestos a la luz, des-

(115) Y. KAWAKAMI.—*J. Nippon Oil Technol. Soc.*, 2/1, 33 (1949); C. A. 43, 5.611 (1949).

(116) M. NISHIMURA y J. MURAKOSHI.—*J. Nippon Oil Technol. Soc.*, 2, núms. 2-3, 66 (1949); C. A. 43, 8.709 (1949).

(117) S. UENO y M. Aso.—*J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 40, 289 B (1937).

(118) S. KUWAYAMA.—*J. Nippon Oil Technol. Soc.*, 1/4, 27 (1949); C. A. 43, 5.611 (1949).

(119) S. NAITO y T. TSUCHIYA.—*J. Nippon Oil Technol. Soc.*, 2/6, 13 (1949); C. A. 44, 5.618 (1950).

(120) C. E. SWIFT, S. P. FORE y F. G. DOLLEAR.—*Rice Bran Oil V. The Stability and Processing Characteristics of Some Rice Bran Oils*, presentado en el 40th Annual Meeting of the American Oil Chemists Society, New Orleans, Louisiana; mayo, 10-12 1949. Ref. K. S. MARKLEY.—*The Rice Jour*, 52, 33; octubre 1949.

arrollaron un sabor extraño en el intervalo de dos-quince horas, sin existir evidencia alguna de enranciamiento. Esto no sucede en aceites de arroz hidrogenados.

La potencia vitamínica del aceite de arroz, problema poco estudiado por ahora, y del que nos ocupamos actualmente, ofrecerá sin duda posibilidades muy interesantes.

Asimismo es digna de estudio la cualidad antioxidante de sus insaponificables.

INDICE DE MATERIAS

EQUIPO INVESTIGADOR	5
---------------------------	---

PROLOGO

AVANCES EN LA TECNOLOGÍA DE LOS AGRIOS Y DEL ARROZ	7
1.ª PARTE. -INDUSTRIALIZACION DE LOS AGRIOS.	9
INTRODUCCIÓN	11
Producción de frutos agrios	16
I. EL COMERCIO DEL FRUTO EN FRESCO	18
II. INDUSTRIALIZACIÓN	21
Productos fundamentales y subproductos	22
Idea de las operaciones iniciales de la industrialización de los agrios	23
Zumos naturales	24
Derivados de los zumos naturales	26
<i>Jarabes y bebidas refrescantes</i>	26
<i>Vinagre</i>	26
<i>Vinos y jerinacs</i>	26
<i>Ácido cítrico y citratos</i>	26
Zumos concentrados	30
Zumos de naranja y limón en polvo	32
Esencias	32
Subproducto bruto	35
Fabricación del pienso sólido de agrios	36
Líquido de prensado	41
Levadura alimenticia	42
Alcohol etílico	43

Melazas de agrios	44
Pectina	52
Glucósidos, enzimas, plásticos, vitaminas, etc.	54
Aceite de semillas	55
Mermeladas y jaleas	58
Cortezas confitadas y en salmuera	58
2.ª PARTE. - APROVECHAMIENTO DE LOS RESIDUOS DEL ARROZ.	61
INTRODUCCIÓN	63
APROVECHAMIENTO DE LA PAJA Y CASCARILLA DE ARROZ	66
I. GENERALIDADES	66
II. PREHIDRÓLISIS DE LA PAJA DE ARROZ	68
Material empleado y composición	70
Datos analíticos en el control de la prehidrólisis y sus relaciones	70
Parte experimental	71
Resultados	72
Condiciones óptimas	75
III. PREHIDRÓLISIS DE LA CASCARILLA DE ARROZ	76
Resultados	80
IV. APROVECHAMIENTO DE LOS CALDOS DE PREHIDRÓLISIS, PARA LA OBTENCIÓN DE LA XILOSA PURA CRISTALIZADA	82
Antecedentes	82
Datos experimentales	84
I. <i>Pretratamiento e hidrólisis</i>	84
II. <i>Tratamiento del extracto</i>	85
Discusión de los resultados	87
V. APROVECHAMIENTO DE LOS CALDOS POR FERMENTACIÓN ...	88
Preparación de levaduras alimenticias. Antecedentes.	88
VI. RESULTADOS OBTENIDOS CON EL CRECIMIENTO DE LEVA- DURAS EN HIDROLIZADOS DE CASCARILLA DE ARROZ	90
Obtención y tratamiento de los hidrolizados	90
Siembra	91

Marcha de las multiplicaciones	92
Parte experimental. Aparato	95
Métodos analíticos	95
Preparación de la siembra	96
Desarrollo del proceso	96
Conclusiones	96
VII. ENSAYOS DE ACOSTUMBRAMIENTOS DE LEVADURAS EN CALDOS DE PAJA Y CASCARILLA	97
Modo de operar	98
Preparación de la siembra	98
Multiplicación	98
Análisis	99
Rendimientos en levadura seca	99
VIII. LA FABRICACIÓN DE LEVADURAS ALIMENTICIAS EN ESCALA INDUSTRIAL	106
Materias primas utilizadas	108
Levadura empleada	108
Descripción de una instalación	109
<i>Pretratamiento</i>	110
<i>Adición de los alimentos</i>	110
<i>Desarrollo</i>	110
<i>Tratamiento final de los líquidos fermentados</i>	115
IX. COMPOSICIÓN DE LA LEVADURA	115
X. APLICACIONES DE LA LEVADURA	118
APROVECHAMIENTO DEL ACEITE DE ARROZ	119
<i>Morret</i>	120
<i>Cilindro de segunda, cilindro de primera y harina de cilindro</i>	120
El salvado: su composición	125
Estabilidad del salvado	126
• Extracción del aceite	129
<i>Extracción alcohólica</i>	129
<i>Extracción con hexano</i>	131
Composición del aceite	135
Refinación	139
Decoloración	144
Aplicaciones	145

SECRETARIADO DE PUBLICACIONES, INTERCAMBIO CIENTIFICO Y
EXTENSION UNIVERSITARIA DE LA UNIVERSIDAD DE VALENCIA

ANALES DE LA UNIVERSIDAD DE VALENCIA

VOLUMEN 1.º — 1920-1921

- CUADERNO 1.º—Nota preliminar. El presente de las Universidades y el porvenir en sus relaciones con el régimen autonómico. Discurso leído en la solemne apertura del Curso de 1920 a 1921, por el *Dr. D. Adolfo Gil y Morte*, Catedrático de Medicina.—Acuerdos del Claustro de la Universidad referentes a la publicación de estos ANALES.—Asamblea Universitaria: convocatoria.—64 páginas.
- CUADERNO 2.º—Instituto de Idiomas: Antecedentes, Reglamento y Memorias de los Cursos 1919-1920 y 1920-1921.—Instituto de Estudios Actuariales.—Instituto de Nipiología.—92 páginas.
- CUADERNO 3.º—Don Rafael de Olóriz y sus fundaciones culturales, por el *Doctor D. Joaquín Ros*, Catedrático de Derecho.—Asamblea Universitaria.—48 páginas y cinco láminas.
- CUADERNO 4.º—Intercambio Universitario.—Los estudios de Química Biológica en las Universidades de Zaragoza y Valencia: Conferencias de los *Doctores Rocasolano y Bermejo* y Crónica de los actos realizados.—Profilaxis del Paludismo por el cultivo de las algas caráceas: Conferencia del *Dr. Caballero*.—140 páginas, dos láminas y un grabado.
- CUADERNOS 5.º A 8.º—Extensión Universitaria.—Facultad de Derecho: Conferencias de los *Doctores Villalonga, De Benito, Gallardo, Cabrera y Jordana*.—Nota de la Redacción.—Índice del volumen 1.º—178 páginas.

VOLUMEN 2.º — 1921-1922

- CUADERNO 9.º—Influencia de la Química en la Economía nacional. Discurso leído en la solemne apertura del Curso 1921 a 1922, por el *Dr. D. Enrique Castell y Oria*, Catedrático de Ciencias.—42 páginas.
- CUADERNO 10.—Documentos referentes a la Autonomía Universitaria y su implantación en la Universidad de Valencia.—136 páginas.
- CUADERNO 11.—La Enseñanza de Lenguas Modernas en los Estados Unidos.—Conferencias del *Profesor Wilkins*.—152 páginas.
- CUADERNOS 12 y 13.—Memorias y Estadísticas de los Cursos 1919-1920 y 1920-1921, preparadas por la Secretaría general de la Universidad de Valencia.—130 páginas.
- CUADERNOS 14 A 16.—Extensión Universitaria.—Facultad de Filosofía y Letras: Conferencias de los Doctores *D. Pedro María López, D. Vicente Losada y D. Ramón Velasco y Pajares*.—Índice del volumen 2.º— 80 páginas. (Agotado).

VOLUMEN 3.º — 1922-1923

- CUADERNO 17.—Intereses españoles derivados de la Oceanografía. Discurso leído en la solemne apertura del Curso de 1922 a 1923, por el *Dr. D. Ramón Velasco y Pajares*, Catedrático de la Facultad de Filosofía y Letras.—92 páginas.
- CUADERNO 18.—Extensión Universitaria.—Facultad de Filosofía y Letras: Conferencias del *Doctor D. Rafael Altamira* y sumario de las del *Doctor D. José Deleito*.—40 páginas.
- CUADERNO 19.—El antiguo patrimonio de la Universidad de Valencia.—Memoria del *Dr. D. Carlos Riba*.—144 páginas y dos láminas.
- CUADERNOS 20 A 24.—Estudios monográficos y servicios clínicos de la Facultad de Medicina.—Índice del volumen 3.º—228 páginas, un grabado y ocho láminas.

VOLUMEN 4.º — 1923-1924

- CUADERNO 25.—La hipótesis de una primitiva reliquia totémica ante la Prehistoria y la Etnología. Discurso leído en la solemne apertura del Curso de 1923 a 1924, por el *Doctor D. Manuel Cabrera y Warleta*, Catedrático de Derecho.—68 páginas.
- CUADERNO 26.—Extensión Universitaria.—Facultad de Derecho: Conferencias de los *Sres. Maeztú y Atard González*.—48 páginas.
- CUADERNOS 27 y 28.—Facultad de Derecho: Conferencias de los *Doctores Ots Capdequí y De Benito*.—La R. P. en Bélgica, por el *Dr. D. Mariano Gómez y González*.—124 páginas. (Agotado).
- CUADERNOS 29 y 30.—Memorias y Estadísticas de los Cursos 1921-1922 y 1922-1923, preparadas por la Secretaría general de la Universidad de Valencia.—136 páginas.
- CUADERNOS 31 y 32.—La vida de la Universidad de Valencia desde 1919 a 1924, por el *Dr. Deleito y Piñuela*.—La reforma de la Segunda Enseñanza, Ponencia de la Facultad de Filosofía y Letras.—El «Colegio de San Pablo» y el de «Na Monforta».—Índice del volumen 4.º—88 páginas.

VOLUMEN 5.º — 1924-1925

- CUADERNO 33.—¡Amemus patriam!—La influencia española en la cultura mundial. Discurso leído en la solemne apertura del Curso de 1924 a 1925, por el *Dr. D. Vicente Peset y Cervera*, Catedrático de Medicina.—120 páginas.
- CUADERNO 34.—Don Ignacio Tarazona y el Observatorio Astronómico de la Universidad de Valencia.—54 páginas y 8 láminas.
- CUADERNOS 35 A 38.—Precedentes de la Universidad de Valencia, por el *Dr. D. Antonio de la Torre y del Cerro*, Catedrático de la Universidad de Barcelona.—128 páginas.

CUADERNOS 39 y 40.—Memorias y Estadísticas de los Cursos 1923-1924 y 1924-1925, preparadas por la Secretaría general de la Universidad de Valencia.—Índice del volumen 5.º.—120 páginas.

VOLUMEN 6.º — 1925-1926

CUADERNO 41.—La Botánica en España. Discurso leído en la solemne apertura del Curso de 1925 a 1926, por el *Doctor Don Francisco Beltrán Bigorra*, Catedrático de Ciencias.—66 páginas.

CUADERNOS 42 A 44.—Extensión universitaria.—Facultad de Derecho: Conferencias acerca de «La Organización y las actividades de la Sociedad de las Naciones».—156 páginas y 4 láminas.

CUADERNOS 45 A 47.—La enseñanza de la Patología General en la Facultad de Medicina de Valencia, por el *Dr. D. Ramón Vila y Barberá*, Catedrático titular de dicha asignatura.—76 páginas, 3 grabados y 6 láminas.

CUADERNO 48.—«Premio Olóriz».—Estudio histórico-crítico del Código Penal Argentino de 1922, por *D. Elías Izquierdo Maronda*, Doctor en Derecho.—El tercero en nuestro sistema hipotecario, por *D. José María Casado Pallarés*, Licenciado en Derecho.—82 páginas.

VOLUMEN 8.º — 1827-1928

CUADERNO 49.—San Francisco de Asís. Discurso leído en la solemne apertura del Curso de 1926 a 1927, por el *Dr. D. José Casado y García*, Catedrático de la Facultad de Filosofía y Letras.—72 páginas.

CUADERNOS 50 y 51.—Memorias y Estadísticas de los Cursos 1925-1926 y 1926-1927, preparadas por la Secretaría general de la Universidad de Valencia.—128 páginas.

CUADERNOS 52 A 54.—La Representación Profesional en las Asambleas Legislativas, por *D. José Medina Echevarría*, alumno pensionado por la Universidad de Valencia.—90 páginas.

CUADERNOS 55 y 56.—(Sin publicar).

VOLUMEN 8.º — 1927-1928

- CUADERNO 57.—Discurso leído en la solemne apertura del Curso de 1927 a 1928, por el *Ilmo. Sr. Dr. D. Joaquín Ros y Gómez*, Catedrático de la Facultad de Derecho.—62 páginas. (Agotado).
- CUADERNOS 58 Y 59.—Memorias y Estadísticas de los Cursos 1927-1928 y 1928-1929, preparadas por la Secretaría general de la Universidad de Valencia.—122 páginas.
- CUADERNOS 60 3 64.—(Sin publicar).

VOLUMEN 9.º — 1928-1929

- CUADERNO 65.—Orientación quirúrgica. Discurso leído en la solemne apertura del Curso de 1928 a 1929, por el *Dr. D. Enrique López Sancho*, Catedrático de la Facultad de Medicina.—70 páginas.
- CUADERNOS 66 Y 67.—Biografías de Francisco Pérez Bayer y José Iborra García, por el *Dr. D. Francisco Cantó Blasco*.—52 páginas y 2 láminas.
- CUADERNOS 68 Y 69.—Memorias y Estadísticas de los Cursos 1929-1930 y 1930-1931, preparadas por la Secretaría general de la Universidad de Valencia.—112 páginas.
- CUADERNOS 70 A 72.—(Sin publicar).

VOLUMEN 10 — 1929-1930

- CUADERNO 73.—La Química al servicio de la patria. Discurso leído en la solemne apertura del Curso de 1929 a 1930, por el *Dr. D. José Gascó y Oliag*, Catedrático de la Facultad de Ciencias.—62 páginas.
- CUADERNO 74.—La poesía del Cancionero de Uppsala, por *D. Leopoldo Querol Roso*.—118 páginas.

CUADERNOS 75 y 76.—Memorias y Estadísticas de los Cursos 1931-1932 y 1932-1933, preparadas por la Secretaría general de la Universidad de Valencia.—76 páginas.

CUADERNOS 77 A 80.—(Sin publicar).

VOLUMEN 11 — 1930-1931

CUADERNO 81.—El concepto romántico de la Historia. Discurso leído en la solemne apertura del Curso de 1930 a 1931, por el *Dr. D. Juan de Contreras, Marqués de Lozoya*, Catedrático de la Facultad de Filosofía y Letras.—56 páginas.

CUADERNO 82.—Discurso leído por el *Excmo. Sr. Conde de Gimeno*, en la solemne sesión necrológica que la Facultad de Medicina de Valencia celebró el 6 de diciembre de 1930; en honor del ilustre sabio español *Jaime Ferrán*.—34 páginas.

CUADERNO 83.—Facultad de Filosofía y Letras. Seminario de Arte Valenciano. Historia de la Pintura Valenciana. Memoria y Trabajos de los Cursos 1928-1929 y 1929-1930.—152 páginas y 14 láminas.

CUADERNOS 84 A 88.—(Sin publicar).

VOLUMEN 12 — 1931-1932

CUADERNO 89.—Los sistemas sociales contemporáneos y sus direcciones convergentes. Discurso leído en la solemne apertura del Curso de 1931 a 1932, por el *Dr. D. José Castán Tobeñas*, Catedrático de la Facultad de Derecho.—120 páginas.

CUADERNO 90.—Negros y mulatos de Nueva España. (Historia de su alzamiento en Méjico en 1612), por *D. Luis Querol y Roso*, Ex Profesor de la Universidad de Valencia y Catedrático de Geografía e Historia.—46 páginas.

CUADERNOS 91 A 96.—(Sin publicar).

VOLUMEN 13 — 1932-1933

CUADERNO 97.—Discurso leído en la solemne apertura del Curso de 1932 a 1933, por el *Dr. Jesús Bartrina Capella*, Catedrático de la Facultad de Medicina.—70 páginas. (Agotado).

CUADERNOS 98 A 104.—(Sin publicar).

VOLUMEN 14 — 1933-1934

CUADERNO 105.—El azar y los fundamentos del cálculo de probabilidades. Discurso leído en la solemne apertura del Curso de 1933 a 1934, por el *Dr. D. Sixto Cámara Tecedor*, Catedrático de la Facultad de Ciencias.—84 páginas.

CUADERNO 106.—Los cuantos de acción, por *D. Fernando Ramón y Ferrando*, Profesor de Física de la Universidad de Valencia.—72 páginas.

CUADERNO 107.—El nuevo derecho de propiedad individual, Monografía, por *D. Manuel Marqués y Segarra*, Licenciado en Derecho.—92 páginas.

CUADERNOS 108 A 112.—(Sin publicar).

VOLUMEN 15 — 1934-1935

CUADERNO 113.—Juan Ortiz de Zárate. Tercer Adelantado del Río de la Plata 1515?-1576, por *D. Emilio Gómez Nadal*.—152 páginas.

CUADERNOS 124 A 128.—(Sin publicar).

VOLUMEN 16 — 1939-1940

CUADERNO 121.—El concepto de Nación según José Antonio. Discurso leído en la solemne apertura del Curso de 1939 a 1940, por el *Ilmo. Sr. Dr. D. Francisco Alcayde y Vilar*, Catedrático y Decano de la Facultad de Letras.—32 páginas. (Agotado).

CUADERNO 122.—La nación como comunidad de existencia, por *Don Félix García Blázquez*, Doctor en Filosofía.—Platón y una idea actual del Estado, por *D. Manuel Souto Vilas*, Doctor en Filosofía.—58 páginas. (Agotado).

CUADERNO 123.—Fosfatasa y Fracturas: Contribución al estudio de la Bioquímica de la calcificación del callo, por *Don José Gascó Pascual*, Profesor Auxiliar de la Facultad de Medicina.—136 páginas y 48 grabados.

CUADERNOS 124 A 128.—(Sin publicar).

VOLUMEN 17 — 1940-1941

CUADERNO 129.—Discurso leído en la solemne apertura del Curso de 1940 a 1941, por el *Dr. D. Salvador Salom Antequera*, Catedrático de la Facultad de Derecho.—80 páginas. (Agotado).

CUADERNO 130.—Discurso leído en la solemne apertura del Curso de 1940 a 1941, por *D. Guzmán Zamorano Ruiz*, Jefe del Distrito Universitario del S. E. U. de Valencia.—16 páginas. (Agotado).

CUADERNO 131.—Juan Luis Vives. Ofrenda de su Universidad en el IV Centenario de su muerte.—Aportaciones, Conferencias y Pensamientos, recopilados por el *Ilustrísimo Sr. D. Francisco Alcayde Vilar*, Decano de la Facultad de Letras.—308 páginas y 10 láminas. (Agotado).

CUADERNOS 132 A 136.—(Sin publicar).

VOLUMEN 18 — 1941-1942

CUADERNO 137.—Oración Inaugural. Curso Académico 1941 a 1942, leído por el *Excmo. Sr. Dr. D. Fernando Rodríguez-Fornos y González*, Catedrático de la Facultad de Medicina y Rector de la Universidad.—50 páginas. (Agotado).

CUADERNOS 138 A 144.—(Sin publicar).

VOLUMEN 19 — 1942-1943

- CUADERNO 145.—El Corcho. Discurso leído en la solemne inauguración del Curso Académico de 1942 a 1943, por *D. Ignacio Ribas Marqués*, Catedrático de la Facultad de Ciencias.—22 páginas. (Agotado).
- CUADERNO 146.—Discurso leído en la solemne apertura del Curso 1942 a 1943, por *D. Rafael Cerezo Enriquez*, Jefe del Distrito Universitario del S. E. U. de Valencia.—16 páginas.
- CUADERNO 147.—Constitución molecular de la quinhidrona, por *Don Octavio Rafael Foz Gazulla*, Catedrático de la Facultad de Ciencias.—84 páginas y 3 láminas.
- CUADERNOS 148 A 152.—(Sin publicar).

VOLUMEN 20 — 1943-1944

- CUADERNO 153.—Valencia y los Reyes Católicos (1479-1493). Discurso leído en la solemne inauguración del Curso 1943 a 1944, por *D. Manuel Ballesteros Gaibrois*, Catedrático de la Facultad de Filosofía y Letras.—110-civ páginas.
- CUADERNO 154.—Discurso leído en la solemne apertura del Curso 1943 a 1944, por *D. Rafael Cerezo Enriquez*, Jefe del Distrito Universitario del S. E. U. de Valencia.—18 páginas.
- CUADERNOS 155 A 160.—(Sin publicar).

VOLUMEN 21 — 1944-1945

- CUADERNO 161.—La situación anormal del comerciante y sus soluciones legales. Discurso leído en la solemne inauguración del Curso 1944 a 1945, por el *M. I. Sr. Dr. D. Ricardo Mur Sancho*, Catedrático de Derecho Mercantil.—94 páginas. (Agotado).

CUADERNO 162.—Discurso leído en la solemne apertura del Curso 1944 a 1945, por *D. Rafael Cerezo Enríquez*, Jefe del Frente de Juventudes del Distrito Universitario de Valencia.—18 páginas.

CUADERNOS 163 A 168.—(Sin publicar).

VOLUMEN 22 — 1945-1946

CUADERNO 169.—Influencia social de la Medicina. Discurso leído en la solemne inauguración del Curso 1945 a 1946, por el *Dr. D. Miguel Martí Pastor*, Catedrático de la Facultad de Medicina.—54 páginas.

CUADERNO 170.—Discurso leído en la solemne apertura del Curso 1945 a 1946, por el camarada *Rafael Cerezo Enríquez*, Jefe del Frente de Juventudes del Distrito Universitario de Valencia.—20 páginas.

CUADERNOS 171 A 176.—(Sin publicar).

VOLUMEN 23 — 1946-1947

CUADERNO 177.—Orientaciones analíticas para el estudio químico de los subproductos del arroz. Discurso leído en la solemne inauguración del Curso 1946 a 1947, por *D. Francisco de A. Bosch Ariño*, Vicedecano de la Facultad de Ciencias.—86 páginas.

CUADERNOS 178 A 184.—(Sin publicar).

VOLUMEN 24 — 1950-1951

CUADERNO I.—Filosofía y Letras. Las pasiones, por *D. Francisco Alcayde Vilar*.—116 páginas.

OTRAS PUBLICACIONES

- Catálogo de una serie de cartas de los Reyes Católicos, por *C. Abernía* y *R. Báguena*, con una introducción de *D. Manuel Ballesteros-Gai-brois*. Valencia, 1945. 15 pesetas.
- Bases para el estudio de la Patología Quirúrgica, por *D. José Gasco Pascual*. Valencia, 1944. 12 pesetas.
- El trastorno mental transitorio, por *D. Leopoldo López Gómez*. Valencia, 1945. 10 pesetas.
- Intoxicaciones por los hongos, por *D. Leopoldo López Gómez*. Valencia, 1947. 18 pesetas.
- La Academia Valenciana de Bellas Artes, por *D. Felipe Garín Ortiz*. Valencia, 1945. 15 pesetas.
- Lecciones de clínica hidrológica, por *D. Tomás Alcober*. Valencia, 1947. 45 pesetas.
- Memoria anual de la Universidad de Valencia. Curso 1945-46.
- Estudios acerca de calores de disolución y dilución, por *D. Manuel Colomina Barberá*. Valencia, 1947. 27 pesetas.
- Catalogus Seminum in Horto Botanico Universitatis Valentinae (Publicación anual).
- El clima de la España cuaternaria y los factores de su formación, por *D. Luis García-Sainz*. Valencia, 1947. 100 pesetas.
- Penumbra y primeros albores en la génesis y evolución del mito quijotesco, por *D. Francisco Sánchez-Castañer y Mena*. Valencia, 1948. 60 pesetas.
- Las dos fases del regionalismo internacional, por *D. José Ramón de Orúe*. Valencia, 1949. 30 pesetas.
- Evolución de la Quimioterapia, por el *Dr. D. Vicente Belloch Montesinos*. Valencia, 1949. 50 pesetas.

Para la adquisición de estas publicaciones, dirigirse al *Secretariado de Publicaciones*. Universidad de Valencia.

EL PRESENTE FASCICULO, CUADERNO II
DEL VOLUMEN XXIV DE *ANALES DE LA
UNIVERSIDAD DE VALENCIA*, CORRES-
PONDIENTE AL CURSO 1950-51, CON EL
ESTUDIO DEL LABORATORIO DE QUIMI-
CA ORGANICA, *AVANCES EN LA TECNO-
LOGIA DE LOS AGRIOS Y DEL ARROZ*,
FUE TERMINADO DE IMPRIMIR EN LA
TIPOGRAFIA MODERNA, DE LA CIUDAD
DE VALENCIA, EL DIA 16 DE JULIO
DE 1951, FESTIVIDAD DE NUESTRA
SEÑORA DEL CARMEN

L A U S ✠ D E O