

INDUSTRIA DEL AGUA OXIGENADA

Discurso leído por el
EXCMO. DR. D. JUAN ABELLÓ PASCUAL
Académico de Número,
en la Solemne Sesión Inaugural de Curso 1954-1955
el día 16 de diciembre de 1954,

EXCELENTÍSIMO SEÑOR:

SEÑORES ACADÉMICOS:

SEÑORAS, SEÑORES:

En esta docta Corporación, en que cada año se repite la misma solemnidad académica y en la que ha resonado la voz de tantos hombres ilustres, es forzoso hacer oír ahora la mía, débil y apagada.

Yo, que siempre he procurado conocer la exacta medida de mis fuerzas, no me hubiera atrevido a aspirar a tanto honor, cual es el de fijar la atención de este auditorio, en que prestigiosos hombres bien preparados se hallan reunidos, si no hubiera sido porque el deber así me exige.

El primer motivo que a ello me impulsa es que, como ustedes saben, se ha establecido un riguroso turno para el desempeño de esta misión, pues de otra manera -tenedlo por seguro- hubiera declinado tan importante encargo para que fuera llevado a cabo por algún otro académico.

Otro factor a mi favor es que sé muy bien que los hombres de ciencia han sido, son y serán benévolo y comprensivo, idea que tranquiliza mi espíritu lo bastante para acometer serenamente una empresa tan ardua y desproporcionada para mis escasas facultades científicas y físicas.

La mayor preocupación al recibir tan honroso cometido fue elegir el tema, que no resultara tedioso a tan selecto auditorio, llegando a la conclusión que nada mejor que dar una referencia y puesta al día sobre una de las fabricaciones que he acometido en el transcurso de mi vida profesional, cual es el agua oxigenada, par ser una fabricación industrial de características peculiares, porque su técnica precisa de cuidados que, en general, no se necesitan en otras cosas y porque sus instalaciones tienen un carácter distinto del requerido para obtener otros productos.

Además, este tema ha resultado atrayente para mí, pues todos sabéis que el agua oxigenada llama la atención por su carácter reductor y, al mismo tiempo, poderosamente oxidante.

Son características peculiares de la obtención de este producto los métodos electroquímicos que conducen a las persulfatos, paso obligado de esta fabricación; es delicada también la transformación de éstas en peróxido de hidrógeno, lo que hay que hacer a temperatura alta y en alto vacío con grandes y complicadas instalaciones. No es tampoco casa sencilla la rectificación par destilación de un cuerpo poco estable, como es el que estamos estudiando.

Por otro lado, constituye una seria preocupación para el fabricante la estabilización por inactivación de los catalizadores, que, coma sabéis, en cantidades mínimas son capaces de ocasionar una descomposición del producto, lo que supone lo mayor tortura que en el aspecto comercial padece todo fabricante del misma.

Otro motiva sugestivo para el estudio de este cuerpo lo constituye la multitud y variedad de aplicaciones que de él se empezaron a hacer hace más de un siglo en el campo de la higiene y, sobre toda, el uso que se dio a este producto en la última Gran Guerra, donde tuvo enorme importancia como propulsor de aparatos bélicos.

Estos y otros aspectos creo que son suficientemente interesantes para entretener vuestra atención si logro exponerla con un mínimo de acierto, lo que, por otra parte, justificaría la elección de este tema para esta conferencia.

* * *

A fines del siglo XVIII, ARON HUMBOLD Y GAY-LUSSAC, que conocían los peróxidos de bario y de sodio, tuvieron seguramente que operar con disoluciones de agua oxigenada; sin embargo, el descubrimiento de este cuerpo, de sus propiedades más importantes y de su fórmula no fueron hechos hasta 1818 por THÉNARD cuyo nombre quedó así unido al del agua oxigenada, que él mismo dio al producto descubierto. El procedimiento por el cual THÉNARD preparó el agua oxigenada descomponiendo el peróxido de bario con ácido clorhídrico, sulfúrico o fluosilícico fue el empleado exclusivamente durante todo el siglo XIX, y permitió el uso de disoluciones diluidas de aquel cuerpo para fines higiénicos como

desinfectante eficaz, y aun durante la pasada Guerra Mundial, en Alemania se produjeron cantidades considerables a través de peróxidos de metales alcalinos y alcalino-térreos. Sin embargo, los procedimientos actuales de fabricación que han permitido llegar a un producto puro y concentrado a partir del ácido persulfúrico y de sus sales aparecieron ya en Austria y en Alemania a principios del siglo actual.

El nombre de agua oxigenada es impropio, ya que jamás ha sido posible obtener este cuerpo por oxidación del agua. Actualmente, en todos los países, se acepta como denominación científica la de peróxido de hidrógeno, que está justificada, tanto por sus propiedades como por algunos de sus métodos de formación. En efecto, SCHONBEIN demostró que cuando se agita cinc metálico con agua en contacto con aire se forma agua oxigenada, lo que interpretó como el resultado de la reacción del hidrógeno atómico formado por corrosión del cinc con el oxígeno molecular. El fósforo, el plomo, el hierro y otros metales poco nobles dan una reacción análoga y, además, está perfectamente demostrada la posibilidad de obtener peróxido de hidrógeno cuando a la superficie de un cátodo donde se produce hidrógeno naciente, se hace llegar una corriente de oxígeno molecular.

Este método de formación explica al mismo tiempo la paradoja de las propiedades reductoras de un cuerpo que por su elevado contenido de oxígeno debe ser un enérgico oxidante. En efecto, es bien sabido que el peróxido de hidrógeno reduce fácilmente los compuestos de platino, plata y oro, al peróxido de plomo, al ozono, a los hipocloritos, permanganatos, etc., y en todos estos casos la reducción va acompañada de desprendimiento de oxígeno. Por otra parte, trabajos modernos con agua oxigenada que contiene el isótopo 18 del oxígeno han demostrado que el desprendido en el curso de estas reducciones procede exclusivamente del peróxido de hidrógeno y que, por tanto, es el hidrógeno de este cuerpo el responsable de sus propiedades reductoras.

Por otra parte, el peróxido de hidrógeno es un enérgico oxidante, como puede esperarse de un cuerpo que contiene 94,1 por 100 de oxígeno en una forma lábil.

En efecto, la molécula H_2O_2 de formación profundamente endotérmica es inestable y su descomposición en agua ordinaria y oxígeno molecular va acompañada del desprendimiento de 23-450 calorías por molécula. Un litro de peróxido de hidrógeno al 90 por 100, que hoy es un producto industrial, produce unos 5.000 litros de gases y vapores a la temperatura de 750 grados centígrados, que es la que se alcanza durante la descomposición adiabática a la presión de una atmósfera, propiedad que modernamente ha permitido emplear el agua oxigenada como fuente de energía para usos bélicos, unas veces sola y otras asociando esta descomposición a la combustión de un hidrocarburo, de alcohol o de hidracina.

La mayor parte, si no la totalidad, de las propiedades oxidantes del peróxido de hidrógeno, pueden explicarse como resultado de un proceso de hidroxilación. Como ejemplo, recordemos las oxidaciones del hidróxido cobaltoso a cobáltico, $Co(OH)_2 \rightarrow Co(OH)_3$, del anhídrido sulfuroso a ácido sulfúrico, $SO_2 \rightarrow SO_2(OH)_2$, del ácido yodhídrico a yodo, $2HI + 2OH \rightarrow I_2 + 2H_2O$, la despolarización catódica por hidroxilación del hidrógeno naciente y en Química orgánica la transformación de olefinas a dioles que presenta un amplio campo de aplicaciones, especialmente en presencia y con el concurso de ácido fórmico o acético. Estas propiedades están de acuerdo con el hecho de que el agua oxigenada aparece en todas las reacciones que pueden conducir a la formación de hidróxilos libres, cuya existencia efímera ha sido demostrada en muchos casos.

El agua oxigenada pura es un líquido más viscoso y más azul que el agua ordinaria. Su densidad es de 1,465. Funde a -1,7 grados y hierve con rápida descomposición a unos 150 grados centígrados a la presión normal. La constante dieléctrica 84,2 es elevada, aunque inferior a la del agua. Su disociación electrolítica en los iones H^+ y OOH^- con una constante $K = 2,4 \times 10^{-12}$ es muy débil, pero la capacidad de formar sales del tipo $MeOOH$ está perfectamente comprobada y probablemente la influencia del pH en la estabilidad del peróxido de hidrógeno está relacionada con su disociación, ya que parece ser el ión OOH^{-10} que se descompone en ausencia de catalizadores.

Hemos dicho ya que el agua oxigenada es un cuerpo inestable. La termodinámica lo prevé así, puesto que la formación del peróxido de hidrógeno a partir de sus elementos requiere 45.300 calorías, es decir, corresponde a un proceso energicamente endotérmico. Su fácil descomposición en $H_2O + O_2$, que va acompañada del desprendimiento de 23.450 calorías por molécula, es conocida por cuantos han manejado agua oxigenada comercial. Sin embargo, el peróxido de hidrógeno absolutamente desprovisto de impurezas y anhidro, tal como hoy sabemos prepararlo sólo se descompone con relativa rapidez a la temperatura de ebullición, cerca de 150 grados centígrados.

Las recientes aplicaciones del agua oxigenada no fueron posibles hasta que se logró obtenerla comercialmente muy concentrada (del 85 al 95 por 100), para lo cual tuvo que recurrirse a la destilación, y con ello, puesto que las impurezas que mejor catalizan su descomposición carecen de volatilidad, se consiguió un producto de alta pureza. Se llegó así a la conclusión de que la estabilidad del peróxido de hidrógeno crece con su concentración y, sobre todo, con la pureza. El camino que hasta entonces se había seguido para evitar la descomposición era el de emplear estabilizadores, sobre los cuales la bibliografía química es muy prolija, en tanto que hoy lo que más interesa es conseguir un producto lo más puro posible, y si se siguen empleando estabilizadores es para evitar el efecto de la contaminación posible durante su transporte y almacenamiento. Como reflejo del grado de pureza con que hoy puede ser preparado en escala industrial el peróxido de hidrógeno, recordaremos que las normas americanas para los reactivos químicos no toleran un residuo fijo por evaporación superior a 50 miligramos por kilogramo y una acidez expresada en ácido sulfúrico del mismo orden. Por otra parte, los alemanes, durante la pasada Gran Guerra, se esforzaron para conseguir que el peróxido de hidrógeno destinado a las aplicaciones bélicas que ellos iniciaron no tuviese un residuo fijo superior a 5 miligramos por litro.

En la bibliografía química de estos últimos años se encuentran datos muy detallados sobre la estabilidad del peróxido de hidrógeno de riqueza próxima al 90 por 100 en peso tal como se fabrica en grandes masas actualmente. La limitación de esta riqueza, más que a un problema técnico de concentración, es debida a que el punto de congelación del producto de 90 por 100 está en -11 grados centígrados, en tanto que el peróxido de hidrógeno anhidro se congela ya a -1,7 grados centígrados, y, por tanto, es de un manejo más enojoso cuando la temperatura ambiente es baja. En el cuadro siguiente se expone cómo depende de la temperatura la velocidad de descomposición del agua oxigenada pura comercial del 90 por 100.

Temperatura Velocidad de descomposición

30° C.	1 por 100 por año.
66° C.	1 por 100 por semana.
100°C.	2 por 100 por día.
140° C.	Descomposición rápida.

La velocidad de descomposición está enérgicamente afectada por algunas impurezas que la catalizan, siendo el cobre y el cromo entre todas las impurezas estudiadas las que actúan con más energía. En efecto, la adición de 0,01 miligramos de cobre por litro a una muestra de agua oxigenada que sin impurezas pierde el 2 por 100 de su oxígeno activo en veinticuatro horas a 100 grados centígrados, se descompone en el mismo tiempo y a la misma temperatura hasta la proporción del 24 por 100. El hierro es también un agente activo de la descomposición del peróxido de hidrógeno peligroso y difícil de evitar, por la abundancia con que acompaña a la mayoría de los materiales que intervienen en la instalación. En todo caso, la eliminación de estos agentes contaminantes sólo es posible a través de una destilación cuidadosamente realizada, y cuando las condiciones del mercado no permiten llevarla a cabo, el único camino para aumentar la estabilidad del producto consiste en bloquear química o físicamente los catalizadores. Tal es el objeto que han perseguido los llamados estabilizadores.

Un número muy elevado de productos se han propuesto como estabilizadores del agua oxigenada y, refiriéndonos sólo a los que han sido más o menos empleados en escala industrial, es posible clasificarlos en dos grupos, el primero de los cuales parece actuar por formación de complejos con los agentes contaminantes, especialmente los metales pesados; en este grupo pueden contarse los fluoruros, cianuros, pirofosfatos, acetanilida, 8-hidroxiquinoleína, benzoatos, salicilatos, etc., siendo los orgánicos poco activos a largo plazo, porque, al menos en disoluciones concentradas de agua oxigenada, acaban por ser oxidados y destruidos. En el segundo grupo pueden incluirse cuerpos recién precipitados, como la sílice, la alúmina y los óxidos hidratados de antimonio o de estaño que seguramente deben su poder estabilizador a la capacidad para adsorber los agentes que catalizan la descomposición del agua oxigenada.

La estabilización con ácidos seguramente no tiene nada que ver con los contaminantes y actúa directamente sobre la estabilidad de la misma agua oxigenada, modificando su ionización, y, sobre todo, disminuyendo la concentración de los iones OOH' , que parecen ser los responsables de la descomposición del peróxido de hidrógeno. En todo caso, se ha podido demostrar experimentalmente que la estabilidad de este cuerpo puro disminuye considerablemente en presencia de álcalis fuertes, y, por otra parte, está demostrado que la

descomposición mínima se consigue en la región de exponentes de hidrógeno próximos a cuatro, que son inferiores a los del peróxido de hidrógeno puro, y, por tanto, justifica agregar a éste pequeñas cantidades de un ácido que generalmente es el fosfórico, por ser menos perjudicial, menos agresivo contra los materiales destinados al almacenamiento y que en la región de pH favorables a la estabilidad presenta un poder mayor de regulación de la acidez.

Sorprende a primera vista que un cuerpo tan endotérmico y, por tanto, termodinámicamente tan inestable, pueda ser manejado en grandes masas y a altas concentraciones sin grandes riesgos. En efecto, todos los accidentes registrados en la bibliografía química del peróxido de hidrógeno concentrado son debidos a la mezcla accidental con catalizadores; por ejemplo: una gota de agua oxigenada de más del 50 por 100 de riqueza sobre un trozo de madera limpio se descompone con relativa lentitud y el ataque de la materia orgánica se realiza con suavidad, mientras que cada vez que un poco de la misma disolución concentrada del peróxido de hidrógeno cae sobre la mesa del laboratorio, en la cual existen siempre vestigios o cantidades apreciables de los más diversos elementos activos catalíticamente en la descomposición, produce inevitablemente una reacción violenta acompañada de llama, y puede provocar incendios, contra los cuales lo más eficaz consiste en diluir abundantemente con agua. En ningún caso la descomposición del agua oxigenada líquida es explosiva. Puede ser muy rápida si se mezcla con un catalizador adecuado y esta propiedad se aprovecha para la impulsión de artefactos bélicos, y sólo puede ser peligrosa si se realiza en un recipiente cerrado o con dispositivos de ventilación insuficiente. Se ha tratado de producir la explosión del agua oxigenada concentrada por choques tan violentos como los de una bala disparada con un fusil y por explosión de fulminantes, y en todos los casos el resultado ha sido negativo. En cambio, los vapores de peróxido de hidrógeno pueden descomponerse explosivamente. A la presión de una atmósfera la mezcla con vapor de agua con 26 o más por 100 en volumen de H_2O_2 es explosiva por contacto con superficies calientes o dotadas de actividad catalítica. Los límites inferiores de las concentraciones explosivas a 200 y 40 milímetros de mercurio son de 33 y 55 moles por 100, respectivamente. En general, son peligrosas en cuanto a explosión a la temperatura de 150 grados centígrados los vapores con la composición de equilibrio emitidos por disoluciones líquidas acuosas de peróxido de hidrógeno que contienen más de 74 moles por 100 de este cuerpo, es decir, riquezas superiores al 84 por 100 en peso. Por tanto, la destilación de disoluciones más diluidas produce vapores situados por debajo de la zona peligrosa y, por otra parte, como la destilación se hace a presión reducida, los vapores están a una temperatura inferior a los cien grados, que no es peligrosa si los materiales que intervienen en la columna de rectificación no tienen un poder catalítico elevado frente al agua oxigenada.

Puede afirmarse sin traspasar los límites de la ecuanimidad que nuestra Química sería

mucho menos extensa si no existiese el agua, puesto que los derivados de este compuesto son mucho más numerosos que los de cualquier otro cuerpo. No puede causar sorpresa que las analogías bien manifiestas entre el agua y el peróxido de hidrógeno conduzca a un número también muy alto de derivados del agua oxigenada. Del mismo modo la complicación, la importancia y las singularidades de las disoluciones acuosas, que en la Química Física desempeñan tan gran papel, se encontrarían también, en gran parte, en las disoluciones en peróxido de hidrógeno si se hubiese dedicado a ellas la atención con que se han estudiado y se siguen estudiando las disoluciones en agua. Desde este punto de vista, la semejanza de las constantes dieléctricas de ambos cuerpos han de ser fundamentales.

Los derivados del peróxido de hidrógeno pueden clasificarse en dos grupos. El primero de ellos comprende los cuerpos que provienen de la sustitución de uno o de los dos átomos de hidrógeno por un radical. La naturaleza de estos radicales permite una nueva subdivisión, por ejemplo, según se trate de metales, radicales ácidos o radicales orgánicos, pero cabe también clasificarlos según la facilidad con que se hidrolizan en presencia de agua regenerando el peróxido de hidrógeno. En otro grupo, que comprende algunos cuerpos comercialmente importantes, pueden reunirse los compuestos de adición con peróxidos de hidrógeno en una forma de unión parecida a la del agua de cristalización.

El agua oxigenada funciona como ácido muy débil. Su constante de disociación 240 veces mayor que la del agua, es todavía tan pequeña que aun las sales de bases muy fuertes, en disolución acuosa, tienen que estar profundamente hidrolizadas y, por tanto, comportarse prácticamente como disoluciones de peróxido de hidrógeno. El peróxido de sodio Na_2O_2 , que puede considerarse como la sal disódica del agua oxigenada, se obtiene fácilmente por la acción del oxígeno sobre el sodio metálico y constituye un ejemplo de esta clase de compuestos que no puede prepararse a partir del agua oxigenada, sino que, por el contrario, es un producto con el cual aun en nuestros días puede fabricarse el peróxido de hidrógeno. El peróxido de bario obtenido por oxidación con oxígeno molecular del óxido normal puede ser otro producto intermedio para la fabricación del agua oxigenada. Los peróxidos de magnesia y de cinc, que tienen aplicaciones terapéuticas, se preparan por reacción de los óxidos correspondientes con el peróxido de hidrógeno.

Los derivados por sustitución del hidrógeno por radicales ácidos se preparan generalmente por oxidación electrolítica de los ácidos o de las sales correspondientes. Los cuerpos más importantes de este grupo son el ácido persulfúrico $\text{S}_2\text{O}_2\text{H}_2$, y sus sales, de cuya preparación hablaremos más adelante, porque constituyen los productos intermedios más empleados en la fabricación del agua oxigenada. El ácido de Caro o monopersulfúrico SO_5H_2 , los ácidos per y monoperfosfóricos $\text{P}_2\text{O}_8\text{H}_4$ y PO_5H_3 , cuyas sales se obtienen por electrólisis de los fosfatos, constituyen ejemplos bien conocidos de derivados del agua oxigenada con radicales ácidos.

Los más variados radicales orgánicos pueden sustituir también total o parcialmente los hidrógenos del peróxido de hidrógeno; muchos de estos cuerpos resultan de la oxidación de sustancias orgánicas con oxígeno molecular, como productos intermedios de la oxidación más profunda de aquéllas y que intervienen en la combustión directa de casi todos los derivados del carbono. Alguno de ellos puede ser preparado con excelentes rendimientos por la acción directa del agua oxigenada como, por ejemplo, los ácidos perfómico y peracético que constituyen agentes de hidroxilación muy importantes en la Química orgánica preparativa.

Los compuestos de adición del agua oxigenada son muy numerosos y tienen caracteres análogos a los cuerpos con agua de cristalización, tanto por sus propiedades como por los procedimientos de formación.

Un producto de este grupo es el llamado perborato de sodio, denominación incorrecta porque nada tiene que ver con la sal del ácido perbórico, que, por otra parte, ha podido ser preparada y carece de aplicaciones.

El perborato es un metaborato de sodio con una molécula de peróxido de hidrógeno y tres de agua de cristalización que corresponde a la fórmula $B_2O_3 \cdot Na_2O \cdot 3H_2O$. Su relativa insolubilidad permite prepararlo directamente por mezcla de disoluciones de metaborato sódico y de agua oxigenada. El producto comercial tiene siempre un contenido en oxígeno activo muy próximo al teórico, 10,38 por 100, que equivale al 22 por 100 de agua oxigenada y sus disoluciones se comportan como las del peróxido de hidrógeno ligeramente alcalinas y, por tanto, con una estabilidad limitada por esta ligera alcalinidad. En el estado cristalino es, por el contrario, muy estable y representa la posibilidad de manejar agua oxigenada en una forma sólida y cómoda.

Menos estables que los perboratos son los carbonatos de sodio con peróxido de hidrógeno de cristalización, que tienen una riqueza en oxígeno activo variable, según el modo de preparación desde el 10,0 al 19,1 por 100. La estabilidad de estos compuestos es algo inferior a la del perborato, pero en épocas de escasez del bórax pueden ser sustitutos eficaces.

Otro producto de constitución análoga es el llamado peróxido de urea (Hyperol, Ortizon, Perhydrit) $GO(NH_2)_2 \cdot H_2O_2$, compuesto de adición de la urea con el peróxido de hidrógeno con un contenido de éste del 35 por 100, que se prepara por mezcla de la urea con disoluciones concentradas de agua oxigenada en presencia de un agente conservador de carácter ácido y posterior cristalización. El producto utilizado en Farmacia constituye un medio cómodo y rápido para preparar disoluciones de agua oxigenada en las que la urea no constituye ningún producto peligroso o perjudicial. Se conocen otros muchos compuestos

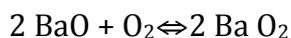
análogos, por ejemplo, con la acetamida, uretano, eritrita, manita, etc., ninguno de los cuales ha alcanzado la importancia industrial que sigue teniendo el derivado de la urea.

PREPARACIÓN

Históricamente, el procedimiento más interesante está fundado en la reacción del peróxido de bario con ácidos, procedimiento que permitió descubrir el agua oxigenada y fue el único empleado industrialmente hasta principios de este siglo. THÉNARD, en los *Anales de Chimie et de Physique*, del año 1818, publicó con todo detalle el método seguido por él y puso en claro las condiciones esenciales para la obtención con buenos rendimientos, a las cuales poco ha podido ser añadido en un siglo de constantes investigaciones para llegar a la preparación económica del peróxido de hidrógeno; la importancia de la pureza del peróxido de bario y los medios para conseguirla, la dilución necesaria del ácido sulfúrico empleado en su descomposición, la posibilidad de concentrar el agua oxigenada por destilación en vacío, etc., todo fue estudiado y descrito minuciosamente por THÉNARD en el primer tercio del siglo XIX:

La reacción $\text{Ba O}_2 + \text{SO}_4 \text{H}_2 = \text{SO}_4 \text{Ba} + \text{H}_2\text{O}_2$, a la vez que peróxido de hidrógeno, produce sulfato de bario de elevada pureza. Por este motivo la producción de blanco fijo y de sales de bario estuvo durante mucho tiempo asociada a la del agua oxigenada y aún actualmente, algunas fábricas de este producto, que ya no lo fabrican a través del peróxido de bario) siguen siendo productoras de compuestos de bario y la posibilidad de seguir fabricando hoy el agua oxigenada por el viejo procedimiento de THÉNARD está supeditada al mercado de sulfato bórico y de sus derivados.

El peróxido de bario es el resultado del equilibrio



que se alcanza rápidamente con aire desprovisto de humedad y de anhídrido carbónico a la temperatura de 500 a 600 grados si el óxido de que se parte tiene una estructura porosa adecuada. La preparación del óxido debe ser cuidadosa, no sólo porque se han de evitar todo lo posible las impurezas, sino también porque es necesario que posea una estructura abierta, a fin de que la reacción sea rápida y completa.

El peróxido de bario sólo contiene 8,5 por 100 de oxígeno activo, riqueza que no puede alcanzarse por peroxidación del óxido a causa de que la reacción conduce a un equilibrio del que no puede pasarse.

Si a estas circunstancias se añade la imposibilidad de eliminar el hierro y el manganeso de

un modo total en el óxido de bario, cuerpos que catalizan enérgicamente la descomposición del peróxido de hidrógeno, se comprende con facilidad que el producto obtenido tenga que ser muy diluido. La reacción con el ácido sulfúrico es lenta si éste es algo concentrado y conduce a disoluciones que sólo contienen del 3 al 5 por 100 de peróxido de hidrógeno.

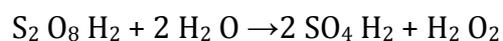
Mejores resultados pueden obtenerse con ácido fosfórico, y en la bibliografía química existen numerosas patentes sobre el empleo de mezclas de ácidos sulfúrico y fosfórico, o de este ácido con el fluorhídrico y también con anhídrido carbónico, ácido fluosilícico, etc. En todo caso, las disoluciones obtenidas han de ser concentradas por destilación, lo que permite, al mismo tiempo, eliminar una gran parte de las impurezas que disminuyen la estabilidad del peróxido de hidrógeno.

Se ha ensayado industrialmente la obtención de agua oxigenada a partir del peróxido de sodio, que es el producto de la oxidación con aire del sodio metálico. Como este último cuerpo se obtiene electro químicamente con rendimientos energéticos inferiores a los, que se consiguen en la preparación de persulfatos, el método no tiene ninguna ventaja sobre los más modernos electrolíticos. Por otra parte, ha dado lugar a graves accidentes que se producen cuando, al atacar con un ácido o al reaccionar con agua el producto de la oxidación del sodio en el que queda algo de este metal sin reaccionar, se desprende una mezcla de hidrógeno y oxígeno altamente explosiva.

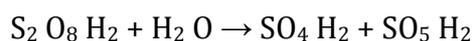
MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS

Casi la totalidad del H_2O_2 que hoy se consume en el mundo se obtiene por hidrólisis del ácido persulfúrico o de sus sales.

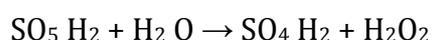
La reacción fundamental



transcurre de un modo más complicado a través de dos etapas. En la primera de ellas se forma el ácido monopersulfúrico o ácido de Caro SO_5H_2



que a su vez se transforma por hidrólisis más profunda en H_2O_2



Esta última transformación tampoco es directa. El estudio cinético del proceso demuestra

que antes de llegar al peróxido de hidrógeno se pasa por otro cuerpo cuya naturaleza y fórmula desconocemos por ahora. o La hidrólisis de los persulfatos sigue el mismo esquema porque se realiza siempre en presencia de ácido sulfúrico de alta concentración, de modo que el cuerpo hidrolizado es realmente el ácido persulfúrico, y el que industrialmente se parta del ácido persulfúrico, o de alguna de sus sales, depende del equilibrio económico entre las ventajas e inconvenientes de cada uno de los procedimientos que hoy pueden reducirse a los siguientes:

1.º Procedimiento llamado den Weissenstein.- Obtención electrolítica directa del ácido persulfúrico por oxidación anódica de disoluciones de ácido sulfúrico e hidrólisis inmediata del producto de la electrólisis.

2.º Procedimiento de Pietzsch y Adolph.- Electrólisis de disoluciones ácidas de sulfato amónico para obtener una disolución de persulfato amónico, reacción de la misma con sulfato potásico para precipitar el persulfato potásico, poco soluble, e hidrólisis de este cuerpo mezclado con ácido sulfúrico concentrado.

3.º Preparación electroquímica de persulfato amónico como en el procedimiento anterior, e hidrólisis inmediata de la disolución obtenida que contiene ácido sulfúrico libre en cantidad suficiente para realizar rápidamente la transformación en H_2O_2 . Este procedimiento, que en el orden histórico es el más reciente de los fundados en la hidrólisis del ácido persulfúrico, fue puesto en marcha en 1930 por LÖWENSTEIN, y es el que seguimos en nuestra factoría de León.

La simplicidad del primer procedimiento es evidente: puede llevarse a cabo con una marcha perfectamente continua y el electrólito está formado exclusivamente por ácido sulfúrico y agua. El principal inconveniente del procedimiento consiste en el rendimiento de la oxidación electroquímica, que es menor que cuando se electrolizan disoluciones de bisulfato amónico, lo que obliga a hidrolizar disoluciones menos concentradas de ácido persulfúrico (según la bibliografía, con 20 gramos de oxígeno activo por litro) y, por tanto, a manejar una masa mayor de electrólito. En todo caso, para obtener rendimientos electroquímicos aceptables económicamente, es necesario operar con concentraciones de corriente muy grandes que obligan al empleo de cubas electrolíticas muy especiales y conducen a polarizaciones elevadas con el consiguiente gasto de energía eléctrica.

La oxidación electrolítica del sulfato amónico, si se mantiene la reacción neutra y se evita la reducción catódica, es prácticamente cuantitativa; cuando se trata de la preparación de agua oxigenada, como hay necesidad de electrolizar los líquidos procedentes de la hidrólisis que tienen forzosamente una concentración elevada de ácido sulfúrico que, por otra parte, no puede neutralizarse porque tal neutralización equivaldría a un consumo irrecuperable de

amoníaco y de ácido sulfúrico., es indispensable operar con disoluciones ácidas. Y el rendimiento en persulfato disminuye con la concentración de hidrógeno-iones, por la cual, rendimientos electrolíticos del orden del 80 por 100 han de considerarse como buenos, sobre todo si se tiene en cuenta la conveniencia de prolongar la electrolisis hasta concentraciones en oxígeno activo del orden de 20 gramos por litro, máximo del que no permite pasar la limitada solubilidad del persulfato amónico en medios ácidos.

Los rendimientos electrolíticos con disoluciones de sulfato amónico disminuyen a medida que aumenta la concentración del persulfato. Por este motivo en el procedimiento de PIETZSCH y ADOLPH, la electrólisis se interrumpe cuando la concentración del oxígeno activo es sólo de 10 gramos por litro, lo cual no representa ningún inconveniente en la hidrólisis, porque, como hemos dicho, el producto de la electrólisis se emplea exclusivamente para preparar persulfato potásico, y es este cuerpo cristalizado el que se hidroliza por calefacción de una mezcla con ácido sulfúrico concentrado para convertirla en bisulfato potásico y agua oxigenada.

Con sus ventajas y con sus inconvenientes, los tres procedimientos son empleados en la actualidad en grandes instalaciones para la fabricación de agua oxigenada, lo cual quiere decir que cualquiera de ellas es posible realizarla económicamente. El precio de la energía eléctrica, la posibilidad de trabajar con materiales especiales que, sobre todo, impidan la introducción de elementos catalizadores de la descomposición del H_2O y de los compuestos intermedios, cuya acción es especialmente perjudicial en el momento de la hidrólisis, por realizarse a temperaturas muy altas, la habilidad del personal para resolver las innumerables problemas que se presentan en una instalación compleja, etc., son factores que determinan el éxito de cada caso.

El proceso de la fabricación es siempre cíclica; en las procedimientos continuos de WEISSENSTEIN y en el de PIETZSCH y ADOLPH el ciclo es único: el líquido que sale de las cubas electrolíticas pasa directamente a la hidrólisis, durante la cual se evapora agua y H_2O_2 que se condensa fraccionadamente, en tanto que un líquido concentrado constituido por ácido sulfúrico a una disolución de bisulfato amónico salen continuamente del separador de vapores y líquidos. Estas disoluciones diluidas con agua vuelven a la instalación electroquímica para producir nuevas cantidades de ácido persulfúrico o de persulfato amónico, cerrándose así el ciclo. En el procedimiento de LÓWENSTEIN existen dos ciclos y es discontinuo: la disolución de bisulfato amónico es oxidada en los electrolizadores para obtener persulfato amónico. Una cantidad determinada del electrólito oxidado se mezcla con bisulfato potásico para precipitar persulfato potásico por doble descomposición, que se separa de las aguas madres en forma cristalina. Estas vuelven a los electrolizadores, cerrando el primer ciclo. La formación de persulfato potásico, cuerpo muy poco soluble, es discontinua y obliga a manejar un cuerpo sólido empleando filtros y mecanismos de

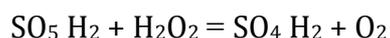
transporte mecánico mucho más complicados que las tuberías utilizadas con los gases y líquidos. La hidrólisis del persulfato potásico se realiza también discontinuamente mezclándolo con ácido sulfúrico concentrado y calentándolo en vacío para que destile una mezcla de H_2O y H_2O_2 . En el aparato donde se ha realizado la hidrólisis queda una mezcla de ácido sulfúrico líquido y de bisulfato potásico cristalizado que se separan por filtración. Este último vuelve al ciclo del persulfato potásico que, como hemos dicho, cristaliza de una mezcla de electrolito con el bisulfato de potasio, en tanto que el ácido sulfúrico entra inmediatamente en el mismo ciclo al mezclarlo con el persulfato potásico para provocar la hidrólisis.

El método, desde el punto de vista de su desarrollo, es complicado y su discontinuidad contribuye considerablemente a la complicación. Tiene, sin embargo, una ventaja: el persulfato potásico se separa cristalizado y, por tanto, con una pureza entre ciertos límites, independiente de las impurezas que puedan existir en el electrolito. De aquí que el procedimiento de WEISSENSTEIN sea en el rendimiento de la hidrólisis muy superior al de los demás procedimientos. En este lugar creemos necesario insistir sobre la enorme importancia de las impurezas en la fabricación del agua oxigenada. Puesto que los productos que intervienen en la preparación del electrolito, ácido sulfúrico, sulfato amónico o amoniaco y sulfato potásico se encuentran en el mercado con un grado de pureza muy elevado, las impurezas han de tener su origen en los numerosos materiales de construcción que intervienen en los aparatos. Por una parte, el platino, utilizado como ánodo, es atacado en el curso de la electrólisis y constituye un catalizador enérgico de la descomposición del agua oxigenada que no puede ser evitado. El gres, el plomo, el aluminio, corroídos inevitablemente por la acción de las disoluciones ácidas y oxidantes a que están sometidos, no es fácil conseguirlos exentos de componentes peligrosos. El agua de refrigeración en las cubas electrolítica es otra causa de contaminación a cada rotura de un refrigerante. Si se tiene en cuenta la marcha cíclica de la fabricación, se verá que es inevitable una acumulación de impurezas, que, a pesar de los cuidados extremos que se tienen siempre, es necesario eliminar con frecuencia del electrolito, operación engorrosa y difícil por la constitución del mismo y por la naturaleza y por la pequeña concentración de las impurezas que se deben eliminar. De aquí que la fabricación del agua oxigenada exija precauciones para evitar la contaminación química tan rigurosas como las que se toman para impedir la contaminación biológica en las fábricas modernas de antibióticos.

La preparación electrolítica del ácido persulfúrico y de los persulfatos, cuyos fundamentos científicos fueron tan bien estudiados por la escuela de Dresde con electroquímicos de la talla de FRITZ FOERSTER y ERICH MÜLLER, se realiza, como hemos dicho, con ánodos de platino, metal caro que no ha podido ser sustituido. Los cátodos son de plomo o de grafito. La fácil reducción catódica del ácido persulfúrico se evita con diafragmas porosos de material

cerámico o de amianto. Otra reacción que debe evitarse durante la electrólisis es la reducción anódica del perácido, facilitada por la acidez y la temperatura, y que sólo puede aminorarse limitando la concentración final del mismo y aumentando la concentración del corriente, es decir, el número de amperios por litro de electrólito, lo que equivale a una disminución del tiempo necesario para llegar a la concentración deseada de oxígeno activo. Este aumento, que sólo puede conseguirse con una elevación del voltaje de cada cuba electrolítica, constituye un factor importantísimo en el consumo de energía eléctrica por kilogramo de peróxido de hidrógeno fabricado, quizá el más importante de los sumandos que intervienen en el cálculo del precio de coste de este producto.

La hidrólisis del ácido persulfúrico y de los persulfatos debe realizarse con la máxima rapidez posible, puesto que durante esta operación, que exige temperaturas altas, se producen pérdidas de oxígeno activo por descomposición directa del agua oxigenada o por su reacción con el ácido de Caro:



El vacío es también indispensable, y debe ser muy alto, porque es necesario que el H_2O_2 sea eliminado en forma de vapor a medida que se produce en el líquido hidrolizado. El mantenimiento de este vacío en una instalación donde las juntas se cuentan por centenares, muchas de las cuales están a temperaturas altas, exige la máxima atención e ingenio por parte de los que la manejan.

La mezcla de vapores y de líquidos que sale de los aparatos donde se realiza la hidrólisis pasa por separadores que devuelven al ciclo, el electrólito agotado y dejan pasar la mezcla de vapor de H_2O y de H_2O_2 a columnas de rectificación que esencialmente no difieren de las que se utilizan en otras destilaciones fraccionadas. El H_2O_2 es mucho menos volátil que el agua ordinaria y, por tanto, el reflujo de las columnas va enriqueciéndose a medida que desciende por ellas. De la cabeza de estas columnas sale vapor de agua, quizá acompañado de unas milésimas por ciento de agua oxigenada, que debe ser condensada lo más perfectamente posible como condición necesaria para la marcha eficaz y económica de las bombas de vacío.

Puesto que una parte considerable del agua oxigenada se utiliza en la fabricación del perborato sódico, creemos necesario recordar que este cuerpo puede también ser preparado directamente por oxidación electroquímica de los boratos. Rendimientos electrolíticos aceptables no fueron conseguidos hasta que K. ARNDT y T. VALEUR, independientemente, demostraron la necesidad de electrolizar disoluciones de carbonato sódico y bórax, a las cuales, cuando no se opera con diafragma para la separación del ánodo y del cátodo, es necesario añadirles cromato sódico y aceite para rojo turco, que disminuyen la reducción

catódica del perborato hasta un límite aceptable. El ánodo ha de ser de platino, y trabaja a densidades de corriente elevadas, del orden de 40 amperios por decímetro cuadrado. La simplicidad de este método para obtener perborato puede compensar la deficiencia del rendimiento electrolítico del mismo.

Muy modernamente se han ensayado en escala modesta varios procedimientos que pueden tener un brillante porvenir, y de los cuales creemos necesario exponer el fundamento.

Uno de ellos, puesto a punto en Alemania, ha sido publicado con detalles por el Combined Intelligence Objectives Sub-Committee, de las Naciones Unidas, después de la última Gran Guerra. Se trata de la obtención de agua oxigenada por la acción de la descarga eléctrica silenciosa sobre una mezcla de oxígeno e hidrógeno a presiones muy poco superiores a la atmosférica, cuyo estudio, en 1945, tras catorce años de investigación, tenían los alemanes prácticamente terminado, y con una instalación de 2.000 kilovatios en marcha en la gran fábrica de peróxido de hidrógeno de la Elektrochemische Werke München, A. G. en Hollriegelskreuth.

Por la acción de la descarga eléctrica silenciosa, la molécula de hidrógeno se disocia y el hidrógeno atómico producido reacciona rápidamente con el oxígeno molecular, dando peróxido de hidrógeno. La descarga se produce entre placas paralelas de cuarzo de 0,25 metros cuadrados de superficie cada una, con caras desbastadas mediante el ataque con ácido fluorhídrico por un lado, mientras que la otra está recubierta de aluminio para formar el electrodo metálico. Cuatro mil cuatrocientas veinte placas así preparadas, puestas en paralelo con un generador eléctrico de corriente alterna a la tensión de 12.000 voltios y con la frecuencia de 9.500 ciclos por segundo, eran necesarias para absorber los 2.000 kilovatios del generador. Por tanto, la intensidad total de la corriente, del orden de 0,166 amperios, que, según la ley de Faraday, sólo podría producir un decigramo de peróxido de hidrógeno, en las condiciones en que se operaba permitían obtener 50 kilogramos de este producto, porque en la electrólisis con corriente de alta frecuencia y tensión los efectos producidos son muy distintos de los que aparecen al paso de la corriente entre un electrodo y un electrólito. No se trata de descargar iones, sino de suministrar a las moléculas gaseosas la energía necesaria para su activación y disociación, y los resultados obtenidos dependen de las transformaciones que sufren las moléculas excitadas y, sobre todo, los átomos libres, dotados de una gran reactividad y capaces de ocasionar reacciones en cadena, durante las cuales por cada átomo de aparecido puede regenerarse uno o más, con lo que la reacción iniciada por un solo átomo puede extenderse indefinidamente o, al menos, hasta que la cadena se rompe, por ejemplo, por adsorción en las paredes del reactor de uno de los átomos que forman la cadena.

En todo caso, no puede esperarse que la cantidad de agua oxigenada formada por kilovatio

sea muy grande, ya que, como hemos visto, la reacción $H_2 + O_2 \rightarrow H_2O_2$ requiere 45.320 calorías, y esta energía, en el procedimiento que comentamos, la suministra la corriente de alta frecuencia y tensión, y el rendimiento energético no es precisamente muy favorable cuando se compara con el obtenido por los métodos electrolíticos conocidos. El gas que se somete a la descarga silenciosa contiene vapor de agua a la concentración que a 60 grados corresponde a la saturación y una mezcla de hidrógeno con el 5 por 100 de oxígeno, que está fuera de los límites de explosión. La temperatura media en la cámara de ionización es de unos 160 grados centígrados, y la presión, de 200 milímetros de agua. Los gases que salen de ella contienen vapor de peróxido de hidrógeno, que se condensa y rectifica en una columna de relleno, de cuya parte inferior sale de un modo continuo una disolución de agua oxigenada al 10 por 100 de extraordinaria pureza, ya que los únicos productos que intervienen en su formación son agua destilada y oxígeno e hidrógeno electrolíticos. Esta pureza, que no ha podido ser alcanzada por ningún otro procedimiento, no es la única ventaja del mismo. En efecto, la introducción en el aparato del agua y de la mezcla gaseosa de oxígeno e hidrógeno transformada puede hacerse automáticamente, de modo que la mano de obra queda reducida a un mínimo, y, por otra parte, el volumen de la instalación es muy reducido y la operación es continua en ciclo cerrado a través de cambiadores de calor.

Según los alemanes que informaron a la Comisión americana, se necesitan 62,6 kilovatios hora por cada kilogramo de peróxido de hidrógeno 100 por 100 producido, contando en ellos la energía consumida por la cámara de ionización, que representa un 80 por 100, y la empleada para obtener hidrógeno y oxígeno electrolíticos, para las bombas y para los aparatos auxiliares.

Aunque el consumo de energía eléctrica parece ser superior al de otros procedimientos, el que acabamos de explicar, en sus fundamentos, puede tener un brillante porvenir, y hoy constituye uno de los pocos ejemplos de la aplicación industrial de la descarga silenciosa a la gran industria. Como antecedente notable, aunque de menor importancia, puede citarse la fabricación del ozono.

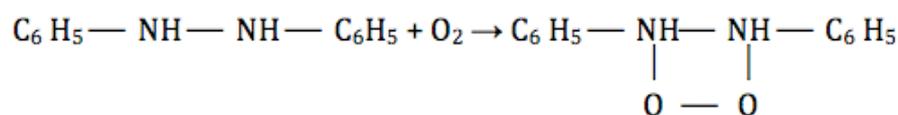
Como hemos dicho, el peróxido de hidrógeno es el producto directo de la hidrogenación del oxígeno, y se forma siempre que el hidrógeno naciente puede reaccionar con el oxígeno molecular.

Acabamos de explicar un procedimiento para la preparación del peróxido de hidrógeno. Llegado al estado de madurez suficiente para emplearlo en escala industrial, fundado en la disociación de las moléculas de hidrógeno para obtener este elemento en la forma activa que le hace capaz de combinarse directamente con el oxígeno. Ha sido objeto de numerosas investigaciones la utilización con el mismo fin del hidrógeno formado católicamente, que, como es sabido, tiene mucha capacidad de reacción. El cátodo en actividad, rodeado de un

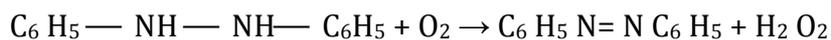
líquido saturado de oxígeno, produce, efectivamente, peróxido de hidrógeno, pero la concentración que se alcanza no puede ser elevada, porque este cuerpo es reducido fácilmente por reacción catódica. Actualmente, en la bibliografía química se pueden leer patentes, especialmente japonesas, que tienden a proteger los elementos fundamentales de este procedimiento como son la constitución del cátodo y del electrólito, la introducción del oxígeno, etc.; pero no hay ninguna noticia de que hayan sido explotados ni siquiera en plantas experimentales.

En la actualidad se vuelve a estudiar la preparación del peróxido de hidrógeno por vía exclusivamente química. Hace tiempo que es sabido que con la llama del soplete oxhídrico dirigida sobre un bloque de hielo pueden formarse pequeñas cantidades de agua oxigenada, cuerpo que existe en la llama de la combinación térmica del hidrógeno y del oxígeno, tal como ha podido demostrarse por análisis espectral. Por otra parte, en la combustión de los hidrocarburos está fuera de toda duda que como cuerpos intermedios aparecen peróxidos orgánicos y radicales OH que pueden dar agua oxigenada si se evita su completa descomposición. Muchos trabajos experimentales han sido realizados sobre la combustión incompleta de hidrocarburos, que quizá algún día constituyan un nuevo capítulo de la fecunda petroquímica en el que veamos la posibilidad de preparar también peróxido de hidrógeno a partir del petróleo. Asimismo, en la oxidación de los alcoholes se forman peróxidos, de los cuales se han obtenido, con rendimientos prometedores, agua oxigenada y acetonas.

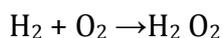
El procedimiento químico que quizá tiene más probabilidades de desplazar a los electroquímicos actuales fue estudiado en Alemania tanto desde el punto de vista científico como en instalaciones suficientemente grandes para deducir las posibilidades económicas del método. Nos referimos al procedimiento fundado en la autooxidación de algunas sustancias orgánicas, estudiado durante la Gran Guerra última en Alemania por PFLEIDERER y colaboradores. Como es sabido, se llama autooxidación a la oxidación en la que se fija una molécula entera de oxígeno formándose originalmente un peróxido. Por ejemplo, el hidrazobenceno se oxida fácilmente con oxígeno, formándose primero un peróxido quizá con arreglo a la reacción.



que inmediatamente se descompone en azobenceno y agua oxigenada, de modo que la reacción total puede escribirse del modo siguiente



El peróxido de hidrógeno se extrae con agua y el hidrazobenceno se regenera por reducción del azobenceno con hidrógeno, reducción que puede ser realizada electroquímicamente o con hidrógeno y un catalizador apropiado. Por tanto; la materia orgánica describe un ciclo cerrado en el que en dos momentos distintos se introduce oxígeno e hidrógeno en la proporción estequiométrica para formar H_2O_2 , y, por tanto, son estos dos elementos y el agua las únicas materias primas consumidas durante la reacción, que puede resumirse simplemente del modo siguiente:



El cuerpo autooxidable debe estar diluido en un disolvente inerte, en el que, además, ha de ser soluble también el cuerpo oxidable. Por otra parte, la necesidad de extraer con agua el peróxido de hidrógeno formado exige que ninguno de los tres cuerpos -disolvente, cuerpo autooxidable y cuerpo oxidado- sea soluble en agua. También es necesario que el cuerpo autooxidable reaccione rápidamente con el oxígeno.

Entre las numerosas sustancias capaces de ser asiento de una autooxidación, los alemanes eligieron la 2-etilantrahidroquinona, y como disolvente, una mezcla en partes iguales de benzol y de alcoholes superiores con siete a doce átomos de carbono; en este disolvente el cuerpo autooxidable se halla en la proporción de 100 gramos por litro.

La autooxidación se realiza con oxígeno diluido suficientemente con nitrógeno, para que no forme con los vapores de benzol una mezcla explosiva, y se inyecta a través de una masa porosa para conseguir una superficie de contacto muy elevada. Al final de la oxidación se llega a 5,5 gramos de peróxido de hidrógeno por litro, que se extrae en contracorriente con agua en torres de relleno, obteniéndose disoluciones al 20-25 por ciento de agua oxigenada con pureza suficiente para permitir la concentración por destilación en vacío hasta el 80-90 por 100.

La disolución orgánica oxidada que contiene 2-etilantraquinona se reduce a la hidroquinona original mediante hidrógeno en presencia de níquel Raney, que, una vez separado por filtración, permite reanudar el ciclo. La duración de éste es de unas dos horas, y el rendimiento de la operación referido al hidrógeno empleado en la regeneración de la antrahidroquinona es de un 90 por 100.

Tal el estado en que actualmente se encuentra la fabricación del agua oxigenada. Los procedimientos empleados en la industria química, dependientes de una infinidad de factores, entre los cuales los económicos tienen siempre la máxima importancia, están en

una incesante evolución; pero lo que acabamos de explicar puede darnos una idea de lo que dentro de este mismo siglo puede ser la industria del agua oxigenada. A continuación trataremos de dar una idea de sus aplicaciones actuales y posibles, y llegaremos a comprender cuál puede ser el porvenir de la utilización de este cuerpo.

APLICACIONES

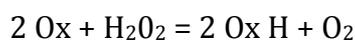
El peróxido de hidrógeno es un oxidante poderoso y con la propiedad excepcional de no dejar residuo después de cumplida su misión y de descomponerse espontáneamente el que pueda haberse empleado en exceso, ya que el agua y el oxígeno que resultan de su reducción y descomposición son componentes normales del ambiente, inoocuos e inofensivos

El fácil desprendimiento de oxígeno en las disoluciones de agua oxigenada ha llamado siempre la atención; pero debe tenerse presente que, si se exceptúan los casos en que el peróxido de hidrógeno actúa de reductor y en los cuales el oxígeno es el residuo que queda al ceder hidrógeno causante de la reducción, el desprendimiento gaseoso es debido a la inútil descomposición del agua oxigenada y representa una pérdida de productos y de su poder oxidante, ya que el oxígeno molecular es inerte a temperaturas bajas. Por este motivo, debemos estar precavidos contra la afirmación tan difundida de que las aplicaciones del agua oxigenada derivan de su capacidad para desprender oxígeno y tener presente que, si frecuentemente para la decoloración es necesario emplear disoluciones débilmente alcalinas de agua oxigenada, que en ausencia de estabilizadores aceleran su descomposición, esta conveniencia deriva, en primer lugar, de que los álcalis solubilizan en las sustancias que se quieren decolorar las grasas y ceras que impiden el contacto y la penetración del líquido decolorante, y, por otra parte, influyen favorablemente en el potencial de oxidación del peróxido de hidrógeno.

Seguramente esta idea de la actividad del agua oxigenada, ligada al desprendimiento de oxígeno, es lo que dió lugar a la medida de su concentración por los volúmenes de oxígeno que es capaz de producir cuando se descompone según la ecuación



que es justamente la mitad del que se produciría por reacción con un oxidante, tal como el permanganato potásico, en cuyo caso la ecuación debe ser escrita en la forma siguiente:



Las aplicaciones del agua oxigenada que primero se desarrollaron derivan de su capacidad desinfectante y de su poder decolorante para muchos productos naturales. La bibliografía

sobre el primero es extensísima, y, como es natural, en el campo de la biología, muchas veces contradictoria. Parece indudable que el agua oxigenada, a concentraciones suficientemente bajas para que no manifieste sus propiedades irritantes, es incapaz de actuar sobre muchos de los microorganismos que se desarrollan en las heridas; no obstante, es evidente que destruye la materia orgánica muerta, como el pus contenido en las heridas, y que el rápido desprendimiento de oxígeno provocado por las catalasas de los tejidos y de la sangre facilita la limpieza de las mismas. Por la misma razón, es útil en la separación de las vendas pegadas a las heridas.

Muchas veces ha sido sobrestimado el poder desinfectante del peróxido de hidrógeno, que, por ejemplo, a pesar de todos los ensayos realizados, no ha dado resultados positivos en la desinfección del agua para hacerla potable. En este dominio parece, en cambio, ser útil para eliminar el mal olor y sabor del agua tratada por cloro, ya que el peróxido de hidrógeno es un excelente anticloro y como tal es con frecuencia utilizado en la industria textil.

Una aplicación digna de tenerse en cuenta, fundada en la acción bactericida, es la conservación de la leche por tratamiento con peróxido de hidrógeno o sus derivados, operación que en muchos países se realiza corrientemente, en tanto que en otros, como en España, está absolutamente prohibida por las leyes sanitarias, extremadamente rigoristas, que impiden añadir a la leche cualquier producto químico. Este rigorismo obliga a desaprovechar cantidades considerables de leche, que, tratada con peróxido de hidrógeno, podrían haberse conservado mucho más tiempo, y en peores condiciones e indirectamente conduce a la utilización de leches con una flora microbiana abundante y peligrosa. Nuestros legisladores deberían estudiar este problema con la atención que merece y tener en cuenta que la toxicidad del agua oxigenada a la concentración eficaz para este objeto es nula y, por otra parte, que las catalasas contenidas en la leche que no ha sido calentada destruyen el exceso en pocas horas. Por este motivo la acción conservadora es más duradera en leche previamente calentada a unos 70°, hasta inactivación de las catalasas, y algunos investigadores han propuesto hacerlo así cuando es necesario mantener la leche en buenas condiciones higiénicas durante varios días y eliminar el exceso de estabilizador poco tiempo antes de usarla, agregándole catalasas. Téngase en cuenta para esto que una molécula de catalasa provoca la descomposición de dos mil moléculas de agua oxigenada por segundo, a la temperatura de cero grados. La presencia de catalasas en todos los tejidos de los animales y de los vegetales tiene por objeto evitar la acumulación en el organismo de los peróxidos producidos por la acción de otras enzimas, las peroxidasas, que también existen en todos los seres vivos. Por este motivo, la acción desinfectante del agua oxigenada puede ser en muchos casos de corta duración.

La adición de peróxido de hidrógeno al hielo con que se conserva el pescado es una práctica utilizada en muchos países y puede contribuir poderosamente a la acción

retardadora de las alteraciones que se tratan de evitar con el empleo de bajas temperaturas. Para el lavado de los recipientes destinados a la leche o de otros productos alimenticios, la inocuidad y carencia de olor del agua oxigenada representa una notable ventaja sobre todos los demás desinfectantes, a los que muchas veces supera en cuanto al poder microbicida, pudiendo servir de ejemplo el hecho de que la disolución al 3 por 100 de peróxido de hidrógeno actúa en general, desde el punto de vista antiséptico, como las de cloruro mercúrico al 1 por 1.000, sin presentar la toxicidad de estas últimas.

El peróxido de hidrógeno sólo es extremadamente peligroso cuando se inyecta en el torrente circulatorio, pues su rápida descomposición provocada por las catalasas sanguíneas da fácilmente lugar a embolias gaseosas.

La ingestión *per os* no es peligrosa más que en dosis muy elevadas, o cuando tiene una concentración elevada. Sobre la piel el peróxido de hidrógeno, a concentraciones superiores al 25-30 por 100, produce escozor y manchas blancas que desaparecen rápidamente sin dejar señal ni malestar. Las disoluciones muy concentradas son más peligrosas, sobre todo cuando actúan en los ojos; en todos estos casos es aconsejable un lavado con agua, inmediato y abundante, de las partes atacadas, y evitar los accidentes graves empleando gafas de protección bien ajustadas.

El agua oxigenada se emplea desde que se empezó a fabricar en la decoloración de un gran número de productos animales o vegetales, y su utilización iniciada con el blanqueo de cuerpos caros, plumas, marfil, lana, etcétera, se ha ido extendiendo a los que se fabrican en gran escala y a precios bajos, a medida que la técnica de su empleo va siendo perfeccionada, y la fabricación en escala, cada vez mayor y más perfecta, permite situar en el mercado el peróxido de hidrógeno a precios más asequibles. Como ejemplo podemos citar el hecho de que en la industria de la lana el agua oxigenada desplazó fácilmente al ácido sulfuroso. Poco tiempo después, en el blanqueo del algodón, el ácido hipocloroso, el cloro y los hipocloritos, que decoloran y debilitan inevitablemente a la fibra, fueron perdiendo terreno frente al agua oxigenada, sobre todo en los países que producen este cuerpo a precios económicos. En los EE. UU., en 1949, más de 6.000 millones de metros de tejido de algodón fueron blanqueados con agua oxigenada y actualmente el empleo de este cuerpo se ha introducido en la industria del papel con el blanqueo de la pasta mecánica, el material menos noble de esta industria, cuya decoloración con cloro es muy imperfecta. Se comprende así que la fabricación del agua oxigenada sea en muchos países una gran industria, y que en los EE. UU., en 1952, se produjesen 13.300 toneladas de peróxido de hidrógeno calculado al 100 por 100 y que en Alemania, durante la pasada guerra, se montasen instalaciones con una capacidad total de 7.800 toneladas mensuales, del 80 por 100 que se estimaron necesarias para el sostenimiento del potencial bélico de aquella nación.

El blanqueo de las fibras textiles se realiza en todas las formas por que pasan durante la fabricación. La lana, después de una serie de operaciones de limpieza con carbonato sódico y detergentes, se lava con agua y se blanquea con peróxido de hidrógeno, humedeciéndola con una disolución de este cuerpo, después de lo cual se seca, y es durante este secado cuando se realiza en el mayor grado la decoloración. Los tejidos de lana generalmente se blanquean a unos 50° C, con el 1 por 100 de agua oxigenada y pequeñas cantidades de pirofosfato sódico y amoníaco. El primero de estos cuerpos actúa como estabilizador frente a la alcalinidad introducida en el baño por el segundo. Frecuentemente, la operación se hace impregnando el tejido con la disolución blanqueadora y abandonando durante unas horas antes de proceder al secado.

Para el blanqueo del algodón se emplea de 1/3 a 1 por 100 de peróxido de hidrógeno y 1 a 3 por 100 de silicato sódico, añadiendo un poco de hidróxido sódico cuando hay que operar en frío. La operación puede hacerse continua, y hoy en las grandes fábricas americanas no cuesta más de tres dólares por cada mil libras de tejido, consiguiéndose un blanqueo perfecto, muy apto para el teñido de tonos delicados y sin perjudicar la resistencia de la fibra, lo que es imposible cuando se blanquea con cloro o sus derivados, si la operación ha de ser realizada a fondo.

Los recientes progresos en el empleo del peróxido de hidrógeno en el blanqueo de la pasta física de madera han revolucionado la industria del papel en los EE. UU. Ya en 1950 más de 300.000 toneladas de esta pasta fueron blanqueadas con agua oxigenada, lo que permitió sustituir una cantidad igual de pasta química, mucho más cara, y en cuya fabricación se emplea una cantidad de madera dos veces mayor y cantidades considerables de energía y de productos químicos. En el procedimiento de pasta densa, que exige más energía mecánica y aparatos especiales, se mezclan 20 partes de pulpa mecánica con 80 partes, de agua que contiene peróxido de hidrógeno y pequeñas cantidades de silicato sódico. A esta concentración la masa se comporta como un cartón mojado y su manejo es costoso. Empleando 97 partes de agua para tres partes de pasta de madera, resulta una papilla fluida, que se trabaja en los aparatos corrientes en las fábricas de papel, y el blanqueo es completo en una a seis horas trabajando a 65° C.

Ha adquirido también importancia el blanqueo de la madera, que, frecuentemente, se realiza extendiendo sobre la superficie mediante un cepillo agua oxigenada al 30-35 por 100 ligeramente alcalinizada con silicato sódico y a veces con sosa cáustica. Por inmersión en disoluciones alcalinas y estabilizadas con pirofosfato sódico el blanqueo penetra más profundamente. El número de sustancias que se blanquean normalmente con agua oxigenada es elevadísimo. Como ejemplo, podemos citar todas las fibras textiles, lino, yute, ramio, cáñamo, seda, rayón, etc.; pelos, pieles, paja, plumas, aceites y grasas, ceras, cola, gelatina, cuerno, marfil, esponjas, tabaco, etc.

Cada producto necesita un tratamiento adecuado, que en general, puede deducirse teniendo presentes las consideraciones siguientes. El producto a tratar debe ser mojado por el agente decolorante; para ello, basta con frecuencia la adición de un cuerpo alcalino, silicato sódico, carbonato de sodio, sosa cáustica muy diluida y amoníaco, cuando el cuerpo que se trata de decolorar es sensible a los álcalis minerales. La alcalinidad del peróxido de hidrógeno es también necesaria, porque exalta su poder oxidante en tanto que la acidez lo disminuye. Por otra parte, esta alcalinidad facilita la descomposición del peróxido de hidrógeno, acelerada además por las impurezas que suelen acompañar al producto decolorado, lo cual origina un mal aprovechamiento de la sustancia activa. Por este motivo, sobre todo cuando la decoloración se realiza lentamente, conviene añadir al baño algún estabilizador, entre los cuales, por su economía y eficacia, puede recomendarse el pirofosfato de sodio o una mezcla de este cuerpo con oxalato de sosa. Téngase presente también que, en general, la acción decolorante es lenta y, por tanto, que para aprovechar lo mejor posible el agua oxigenada es necesario dejada actuar hasta que haya desaparecido casi por completo. Por otra parte, en algunos casos, como la temperatura acelera el proceso de oxidación, puede ser conveniente calentar ligeramente (no conviene pasar de los 50° C) con lo cual disminuye el tiempo necesario para alcanzar la decoloración, y con ello la destrucción espontánea del agua oxigenada. La concentración de este decolorante en el baño depende del grado de blanqueo que se quiera alcanzar, de la mayor o menor resistencia que presente la materia colorante y de la intensidad de la descomposición del agua oxigenada.

El peróxido de hidrógeno en la decoloración puede sustituirse en algunos casos por sus derivados, por ejemplo, el perborato sódico en operaciones domésticas, cuando el factor económico carece de importancia frente a la comodidad, o el peróxido de sodio en aplicaciones industriales si es más fácil preparar este cuerpo que el agua oxigenada. Los persulfatos son también empleados en algunos casos y cuando se pretende decolorar líquidos que no disuelven el peróxido de hidrógeno diluido puede recurrirse al ácido peracético o al peróxido de benzoilo, cuerpo con frecuencia utilizado para la decoloración de aceites, especialmente cuando se pretende eliminar el color verde producido por la clorofila.

Para el uso doméstico, en muchos países fabrican mezclas de jabón o de otros detergentes sintéticos con perborato sódico. Al poder decolorante del agua oxigenada y, por tanto, del perborato, especialmente eficaz con las manchas producidas por el zumo de las frutas, se une la acción mecánica de arranque de la suciedad ocasionada por las burbujas de oxígeno que se desprenden durante el lavado.

El peróxido de hidrógeno y sus derivados han, desempeñado un papel muy importante en esta era de los plásticos, cuyo desarrollo ha sido posible gracias a la acción catalítica de los peróxidos en la polimerización de muchas sustancias. Generalmente se emplean los peróxidos o perácidos orgánicos que, siendo solubles en los monómeros o en sus

disolventes, pueden desempeñar sus propiedades catalíticas con mayor facilidad.

Otra aplicación del agua oxigenada, ya un poco antigua, se encuentra en la fabricación de fieltros. El pelo de conejo, con el que desde tanto tiempo se fabrican los sombreros, sólo podía afieltrarse tras un tratamiento con ácido nítrico y nitrato mercúrico y esta industria, por la toxicidad de las sales de mercurio, era altamente insalubre, no sólo para los obreros que intervenían en la fabricación, sino también para los usuarios cuando la sal mercúrica no se eliminaba completamente del fieltro.

Un intento de decoloración con agua oxigenada condujo al descubrimiento de que también ella era capaz de dar al pelo la capacidad de afieltrarse, y desde entonces la, legislación de la mayor parte de los países prohíbe el empleo del mercurio en la fabricación de fieltros y obliga a sustituirlo por el peróxido de hidrógeno.

La industria de la construcción ha hallado también en el peróxido de hidrógeno el medio de preparar materiales dotados de porosidad, que en muchas aplicaciones son indispensables, unas veces como aislantes térmicos o acústicos y otras para conseguir una mayor ligereza. El Cemento y el yeso amasados con disoluciones acuosas de agua oxigenada antes de su fraguado y endurecimiento, adquieren una estructura tan porosa como se desee, gracias al oxígeno formado por la descomposición de este reactivo, que puede acelerarse con el empleo simultáneo de catalizadores si no estuviesen contenidos en los materiales en cantidad suficiente. Además, las propiedades del cemento o del yeso no son alteradas en ningún caso, puesto que, en pocas horas, el agua oxigenada es destruida sin dejar otras sustancias extrañas.

Históricamente, la última aplicación del agua oxigenada, que en la Gran Guerra pasada se desarrolló hasta los límites de la perfección, deriva de su capacidad energética. La enorme energía almacenada en la molécula de peróxido de hidrógeno, comparable a la de muchas sustancias explosivas, tiene la ventaja de la facilidad con que puede regularse la velocidad de su liberación, variable desde varias horas, como pasa cuando se emplea el agua oxigenada como decolorante hasta en el lanzamiento de aviones o de las bombas ideadas y utilizadas por los alemanes, en cuya operación se trata de descomponer totalmente en un segundo cantidades de peróxido de hidrógeno al 90 por 100 del orden de un centenar de kilogramos.

En Alemania, al final de la guerra se habían, desarrollado hasta la aplicación práctica 26 armas de guerra, que utilizaban la energía del peróxido de hidrógeno, y se tenían en proyecto o en investigación otras cuarenta. Después de la guerra las investigaciones han sido continuadas en América del Norte, en Inglaterra y en Rusia, con éxitos conocidos en cuanto se refiere a proyectiles de gran alcance y velocidad y a la posibilidad de lanzar artefactos en el espacio con energía suficiente para escapar de la gravitación terrestre.

El aprovechamiento energético del peróxido de hidrógeno se realiza por dos procedimientos distintos: 1.º Por descomposición catalítica, que produce, como ya hemos dicho antes, enormes volúmenes de oxígeno y vapor de agua a altas temperaturas aprovechables para la impulsión a chorro mediante toberas de reacción; 2.º Por descomposición catalítica del agua oxigenada y utilización simultánea del oxígeno como comburente de un combustible que suma su calor de combustión a la energía de descomposición del peróxido de hidrógeno.

Como aplicaciones del primer procedimiento pueden citarse las rampas de lanzamiento de los proyectiles V-1, en las cuales los gases producidos por la descomposición catalítica del agua oxigenada concentrada mediante permanganato potásico empujan un pistón que lanza el artefacto, o los aparatos auxiliares que, como cohetes fijos en el fuselaje de un avión, facilitan el despegue de los mismos sin necesidad de rodar por una pista o actúan de freno en el momento del aterrizaje. En las V-2, la descomposición catalizada del peróxido de hidrógeno se utilizaba para mover las bombas que impulsaban en alcohol y el oxígeno líquido desde los tanques respectivos a las toberas de eyección durante los primeros momentos del vuelo. En pocos segundos se lograba así transportar cinco toneladas de comburente y combustible, cuya reacción era capaz de impulsar las V-2 a velocidades del orden de 3.500 millas por hora.

Otro ejemplo notable de la utilización del desdoblamiento catalizado, del agua oxigenada lo constituyeron los aviones Messerschmidt 163, destinados a la caza de bombarderos, que, con una autonomía de vuelo reducida a doce minutos, era capaz de elevarse con un tripulante a 12.000 metros en tres minutos, mediante un motor que sólo pesaba 165 kilogramos.

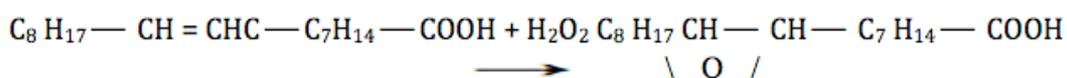
La descomposición del agua oxigenada y la simultánea combustión de un hidrocarburo fue utilizada especialmente en armas submarinas. Los torpedos impulsados por este procedimiento alcanzaban velocidades elevadísimas y al final de la guerra se llegaron a construir submarinos que, además del motor Diesel para la navegación en la superficie, podían alcanzar sumergidos velocidades de 25 nudos, gracias a un motor de agua oxigenada. Esta estaba almacenada en bolsas de polivinilo fuera del casco, y comprimida por la presión del agua entraba en la cámara de catálisis, al mismo tiempo que cierta cantidad de gas oil, cuya combustión junto con la descomposición del peróxido de hidrógeno, puede producir temperaturas del orden de 5.000°. La inyección simultánea de agua rebajaba esta temperatura a 1.000° C, y el vapor de agua y anhídrido carbónico producidos pasaban a una turbina, donde se expansionaban, produciendo la energía mecánica que movía la hélice del submarino y luego se difundía en el agua del mar sin dejar estela.

El papel que el agua oxigenada está destinada a desempeñar en las próximas guerras es

imposible de prever; pero en vista de las medidas tomadas en los países más poderosos para aumentar la capacidad de sus instalaciones para producir peróxido de hidrógeno de alta concentración, es necesario pensar que los dirigentes del potencial bélico de estas naciones lo consideran insustituible en todos los aspectos del armamento.

El peróxido de hidrógeno, desde el momento en que se preparó con suficiente estabilidad, y, lo que es lo mismo, con elevada pureza, se introdujo en los laboratorios de análisis como un reactivo de múltiples aplicaciones, especialmente como oxidante que no deja residuo, y cuyo exceso puede eliminarse por simple calefacción. También en los laboratorios, primero, y luego en la industria de la química orgánica se ha introducido el empleo del agua oxigenada por su capacidad de producir oxidaciones, muchas veces perfectamente específicas y dirigidas. En este sentido pueden considerarse como básicas las investigaciones de Fenton con el reactivo que lleva su nombre, formado por peróxido de hidrógeno y una sal ferrosa, específico para la transformación de α -hidroxiácidos en α -ketoácidos y la degradación de Ruff de los ácidos de azúcares producida por agua oxigenada y sales férricas como catalizador. Modernamente, se utiliza el tetróxido de asmia como catalizador de la hidroxilación por el peróxido de hidrógeno, especialmente fácil utilizando como disolvente el butanol terciario, según estudió MILAS. También es un buen catalizador el ácido wolfrámico. Estos métodos de oxidación tienen importancia en las síntesis parciales de esteroides, incluida la cortisona.

La poca solubilidad del peróxido de hidrógeno en disolventes orgánicos obliga frecuentemente a recurrir a los perácidos que se forman por simple mezcla de agua oxigenada concentrada (del 25 al 100 por 100) con el ácido graso correspondiente, por ejemplo, ácido fórmico o acético. Se obtienen así epóxidos a monoesteres del ácido graso, cuya saponificación es siempre muy fácil. Como ejemplo puede citarse la obtención del epóxido del ácido oleico por la reacción



que por saponificación conduce al ácido dihidrooxiesteárico con rendimientos prácticamente cuantitativas.

Estas hidroxilaciones son muy frecuentes en Química orgánica, y ordinariamente conducen con buenas rendimientos a cadenas hidroxiladas sin variación en el número de átomos de carbono. Excepcionalmente, en la oxidación del caroteno con agua oxigenada y tetróxido de asmio como catalizador se produce junta con el aldehído de la vitamina A otro aldehído con 15 átomos de carbono y, por tanto, hay rotura de la cadena por una de las dobles enlaces oxidados.

* * *

Y para terminar quiera decir que es difícil para aquellos que no viven el desarrollo de la industria química-farmacéutica en España, darse cuenta de la lucha que ha habido que sostener para llegar al punto en que hoy se encuentra. Por esta razón os ha de extrañar que quien –como ya- ha participado, aunque sea en una mínima parte, en tan duro empeño dé hoy la voz de alerta a la juventud, para que ésta se percate de que hay que cuidar con cariño, y defender con ahínco aquella que costó tantos sinsabores lograr. Mucha me temo que, de no imperar la serenidad en el desarrollo industrial farmacéutico del país, todo lo conseguido pueda perderse con verdadera facilidad.

España es un país de recursos económicos limitados, esto hay que proclamarlo hasta la saciedad para que la juventud sepa que las nuevas empresas que se afronten en el terreno industrial son limitadas y tienen que atemperarse necesariamente a las posibilidades de primeras materias y medios que el país ofrece para poder llevar adelante dichas industrias.

Todo lo que sea fundar industrias sin una base firme de primeras materias puede desembocar en una aventura económica, dada la débil estructura de nuestros mercados, debiendo sólo permitirse en este caso aquellas que ofrezcan una auténtica y sólida tendencia a constituir un elemento más de nuestra defensa nacional, si se provocara un aislamiento por cualquier contingencia que pudiera sobrevenir.

En toda fabricación, el abaratamiento de la producción se logra únicamente cuando ésta aumenta y alcanza su punto álgido, no cuando disminuye. Por otra parte, los favorables rendimientos son otro factor que hay que poner constantemente en juego para que aquel fin se realice.

El hombre de industria nunca debe sentirse satisfecho de los resultados obtenidos y debe siempre quedar preso de la inquietud que significa el saber que aún es posible alcanzar una mayor perfección.

He aquí por qué la juventud tiene siempre las puertas abiertas, investigando a fondo los procedimientos en marcha para proporcionar al industrial una mejor y más económica producción. Y es precisamente en la Universidad donde hay que marcar esta orientación a la juventud, teniendo presentes los postulados anteriores, para que, o bien cree nuevas industrias no existentes, o vea la necesidad de perfeccionar la técnica empleada, que es, en último término, la que hace resurgir el potencial científico de una nación y transforma éste en un fundamento económico, que es, en última instancia, el que permite la supervivencia a través del tiempo de las industrias que funcionan en un país.

Y éste es el programa que se puede realizar en una nación de una economía y desarrollo industrial limitados y de unas posibilidades de consumo reducido por el escaso número de sus habitantes.