

BOLETIN

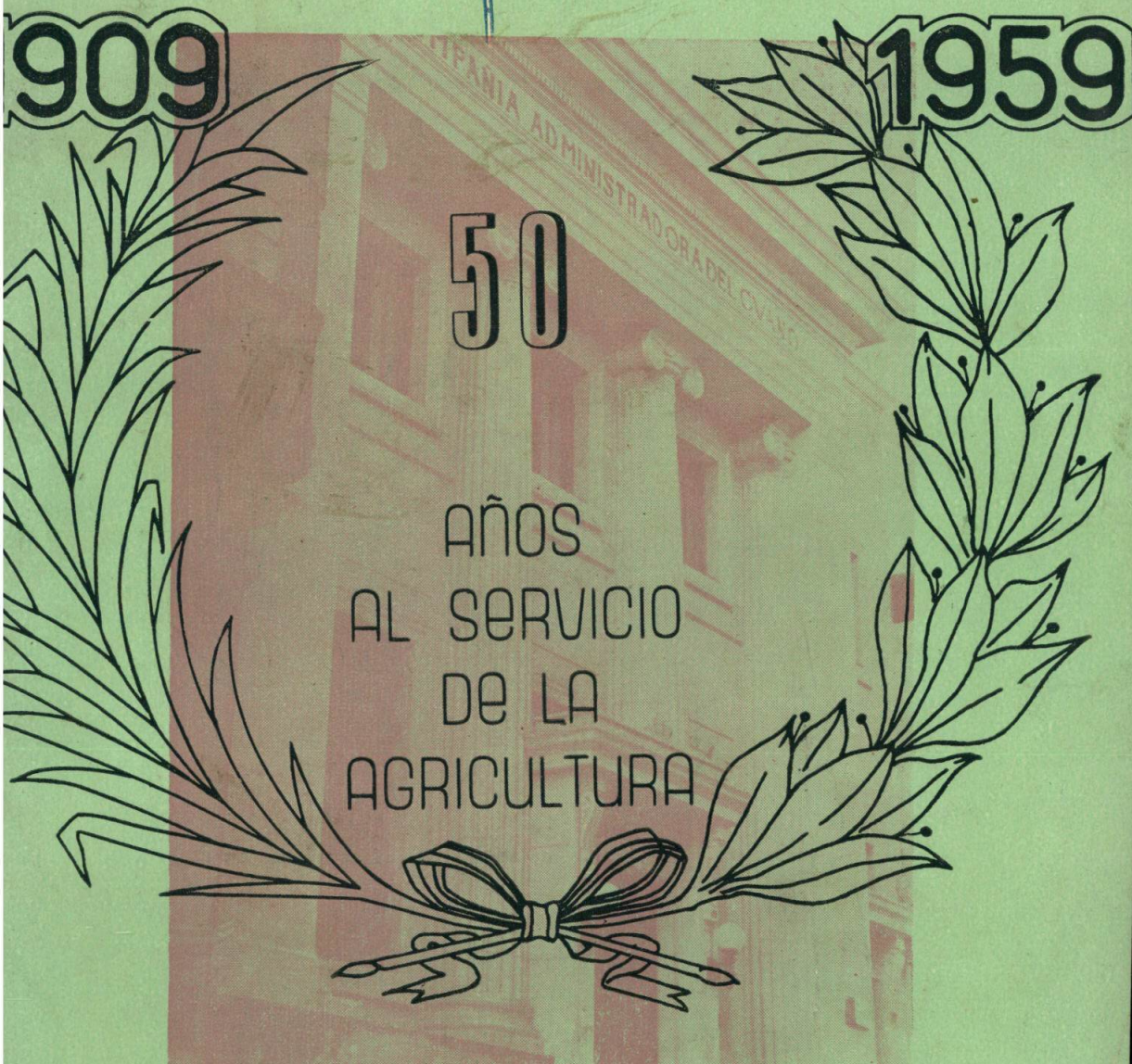


909

1959

50

AÑOS
AL SERVICIO
DE LA
AGRICULTURA



de

BOLETIN

de la Compañía
Administradora
DEL GUANO

DIRECTOR:

Ing. Jefe General del Departamento Técnico

■
COMITE DE REDACCION:

Personal de Ingenieros del Departamento Técnico

VOLUMEN XXXV

ABRIL 1959


Nº 4

SUMARIO


PORTADA: Fachada del Edificio de la Cía. Administradora del Guano, en Lima.

CINCUENTENARIO DE LA FUNDACION DE LA CIA. ADMINISTRADORA
DEL GUANO

AGRICULTURA: Fertilizantes sintéticos. El uso de la urea.—Por el Ing^o. Luis
Gamarra Dulanto.

BIOLOGIA:  Recuperación de guanayes (*Phalacrocorax bougainvillii*) caqué-
ticos, en cautiverio. Estudio de su ingestión y deyección.
Por el Ing^o. Mario Barreda O.

El fenómeno de las regurgitaciones en el guanay (*Phalacrocorax
bougainvillii*) y un método para estimar la ingestión diaria.
Por el Sr. Rómulo Jordán.

QUIMICA:  Importancia de la fracción orgánica del guano de las islas. Tra-
bajo presentado al VII Congreso Latinoamericano de Química.
Por el Ing^o. Químico José M. Cancino.

Este BOLETIN se publica MENSUALMENTE.

Su objeto principal es DIFUNDIR Y VULGARIZAR LOS PRINCIPIOS QUE
DEBEN REGIR EN EL MEJOR CONOCIMIENTO DEL SUELO así como el ABONA-
MIENTO REQUERIDO y todo lo que sea de interés para el agricultor del país.

Su distribución es GRATUITA entre todos los AGRICULTORES — Teléfono 72510
— Zárate 455 — Casilla 2147, LIMA.

"Importancia de la fracción orgánica del guano de las islas"

por el Ing^o Químico JOSE M. CANCINO

Trabajo presentado al VII Congreso Latinoamericano de Química, celebrado en México, 1959.

Con justa razón podemos decir al referirnos al guano de islas, que es el mejor y más completo fertilizante del mundo, pues además de contener los elementos indispensables para el crecimiento de las plantas: Nitrógeno, fósforo, potasa, cal y magnesio; contiene trazas de algunos elementos menores: manganeso, cobre, titanio, plomo, zinc, fluor, boro y yodo, muy necesarios para el desarrollo de diversos cultivos.

El nitrógeno se encuentra en el guano, en tres formas diferentes; dos de ellas, la amoniacal y nítrica, son de fácil asimilación por las plantas y la tercera, orgánica, es de acción lenta, favorecida su transformación en una forma asimilable por la actividad bacteriana del suelo.

De este modo se alcanza, que la planta durante todo el tiempo de su desarrollo, disponga de una corriente lenta y continua de nitrógeno, a medida de sus necesidades.

La fracción orgánica del guano de islas posee además de su influencia agrícola, otra no menos importante que podríamos llamarla, industrial, pues es la materia prima indispensable para la obtención de varios productos orgánicos de gran empleo en las industrias orgánicas y farmacéuticas.

ANÁLISIS DE GUANO

Elementos fertilizantes:

Nitrógeno Amoniacal (N)	4.00 %
„ Nítrico (N)	0.03 „
„ Orgánico (N)	10.15 „
„ Total (N)	14.18 „

Acido Fosfórico Asimilable (P_2O_5) ..	7.93 „
„ „ Insoluble (P_2O_5) ..	0.16 „
Total (P_2O_5)	8.09 „
Potasio soluble en agua (K_2O)	1.91 „
Total (K_2O)	2.63 „
Calcio „ (CaO)	6.64 „
Azufre „ (S)	1.55 „
Cenizas „ (a 1,000° C.)	24.87 „
Humedad libre	21.90 „
pH	6.5 „

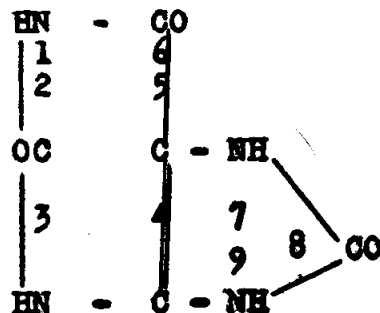
Constituyentes orgánicos:

Nitrógeno Orgánico Total (N)	10.15 „
„ Acido Úrico (N)	6.26 „
Como Acido Úrico ($C_5H_4N_4O_3$)	18.80 „
Nitrógeno Urea (N)	0.45 „
Como Urea (CON_2H_4)	0.97 „
Nitrógeno Guanina (N)	0.10 „
Como Guanina ($C_5H_5N_5O$)	0.22 „
Nitrógeno Allantoína (N)	0.47 „
Como Allantoína ($C_4H_6N_4O_3$)	1.32 „
Carbón orgánico (C)	8.29 „
Grasas y Ceras (por extracción con éter etílico)	1.13 „
Grasas y Ceras (por extracción con éter petróleo)	1.03 „
Acido Oxálico y Oxalatos (como $C_2H_2O_4$)	7.65 „
Humedad libre	21.90 „

Según podemos apreciar, la principal sustancia orgánica nitrogenada en el guano es el ACIDO URICO.

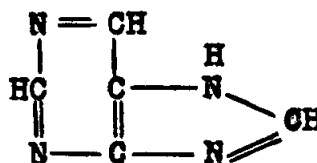
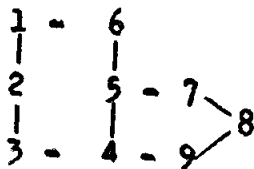
Damos a continuación su estructura y características físicas y químicas más resaltantes:

Este ácido es 2, 6, 8, — Trioxipurina $C_5H_4O_3N_4$ (peso molecular 168.06); 35.70% C; 2.39% H; 33.34% N; 28.56% O.



El ácido es un polvo blanco, el cual al estado puro consta de cristales rómbicos. Al estado impuro posee un color ligeramente amarillento; hasta marrón. No posee ningún punto de ebullición característico; a elevadas temperaturas se descompone completamente.

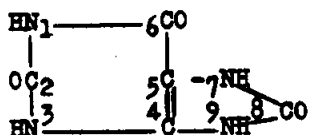
El ácido úrico es un ácido bibásico débil. La acidez de los átomos de hidrógeno del ácido úrico disminuye en el orden 9 — 3 — 1 — 7 (los números indican la colocación de los hidrógenos en el núcleo de la purina):



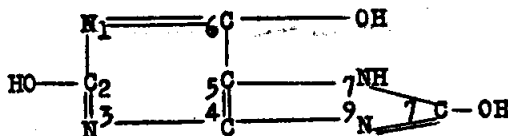
PURINA

Las colocaciones 1 y 7 son particularmente poco ácidas mientras las posiciones 3 y 9 acusan sensiblemente mayor acidez y se diferencian muy muy poco una de otra.

El ácido úrico mismo prevalece en la forma TETRAIMINO (1). (Forma LACTAMICA), mientras que la acidez por el contenido en la forma ENOLICA (forma LACTIMICA). De esta última forma se derivan las sales:



(1) Forma LACTAMICA

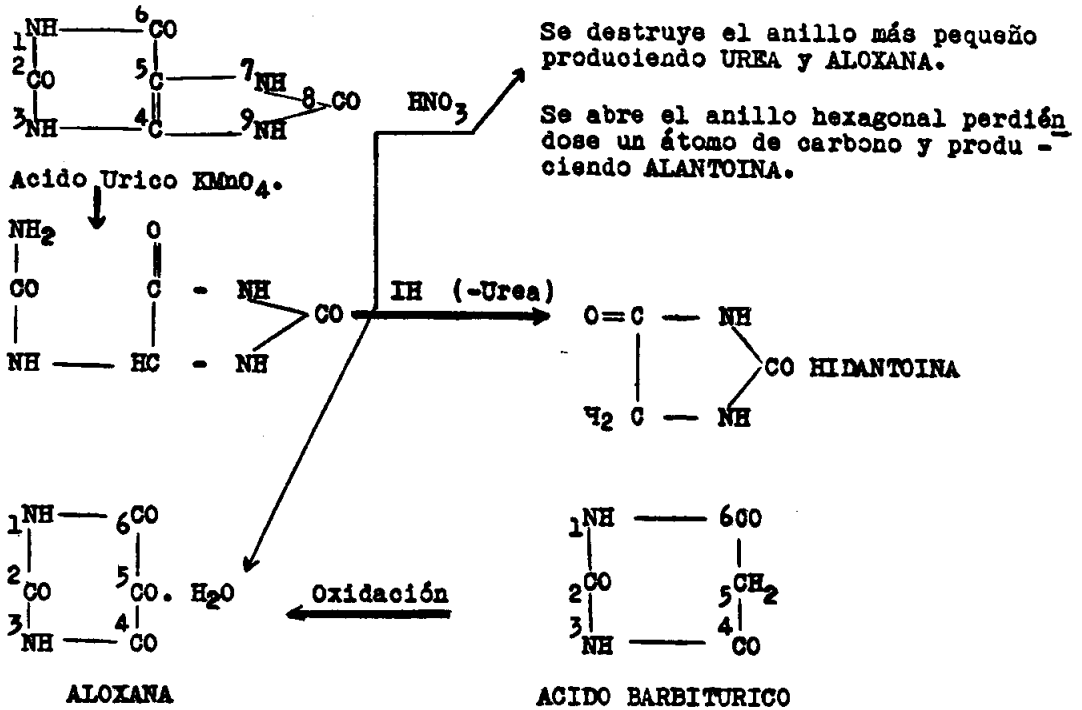


(2) Forma LACTIMICA

El ácido úrico es difícilmente soluble en agua: a 18° C 1 : 39,500; a 37° C 1 : 15,505; en agua caliente 1 : 1,600. Es insoluble en alcohol y éter; por el contrario soluble en glicerina caliente (0.74%), mientras que es menos soluble en ácido sulfúrico y clorhídrico normal que en el agua. Se disuelve además en ácido sulfúrico concentrado sin descomponerse y se precipita nuevamente al diluirlo con H_2O . En álcalis es el ácido úrico fácilmente soluble; poco soluble en NH_3 ; se disuelve también en soluciones acuosas de carbonatos, boratos, fosfa-

tos, lactatos y butatos alcalinos. También es disuelto por una serie de bases orgánicas como tel y propilamina, piridina, piperidina y piperazina; lo mismo que es fácilmente soluble en Dioxana, ácido acético y láctico.

La estructura del ácido úrico y de algunos de los más interesantes derivados se reproducen en las fórmulas adjuntas. La substancia contiene dos anillos fundidos, uno hexagonal (Pirimidínico) y otro pentagonal (Imidazólico).



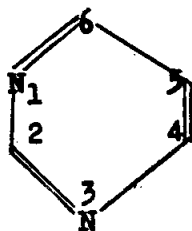
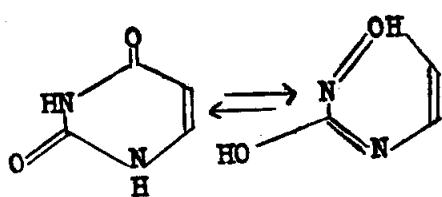
La ciclización pirimidínica interesa la síntesis de varias substancias naturales o de sus moléculas fundamentales. Tal es el caso de los ácidos nucleínicos, de las purinas, de las vitaminas B₁ y B₂, de las pteridinas y del ácido fólico. También la hidrólisis ácida de las nucleínas de origen vegetal o animal conducen a las pirimidinas:

- Uracilo (2,4 — dioxi — pirimidina)
- Timina (2,4 — dioxi — 5 — metilpirimidina)

Citosina (2 — oxi — 4 — aminopirimidina)

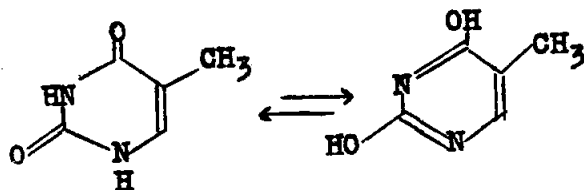
Para cuyo esquema de representación se utilizan correctamente las formas cetónicas a derivadas de hidropurimidinas, en el lugar de las formas enólicas b que con las hidroxipirimidinas.

Esta tautomería interviene igualmente en el caso de amino-pirimidinas, entre la forma amina c y la forma imina d.

Pirimidina

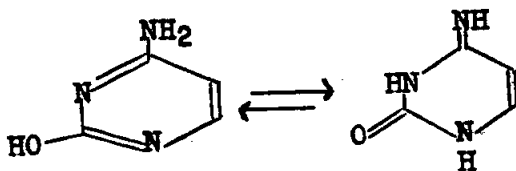
a

b

Uracilo

a

b

Timina

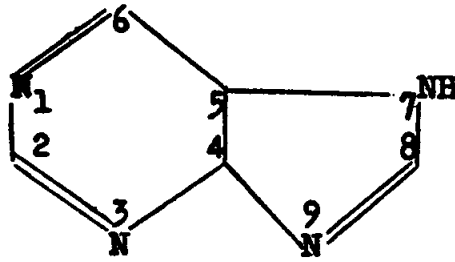
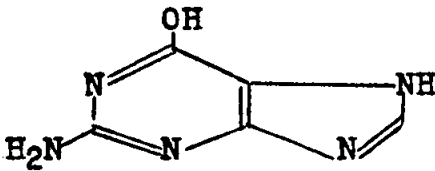
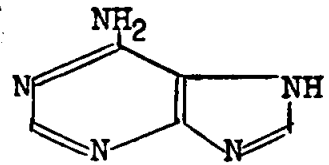
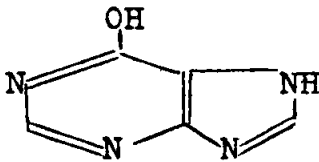
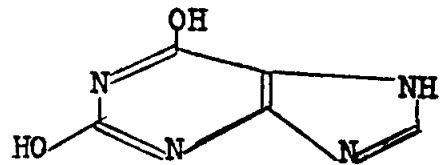
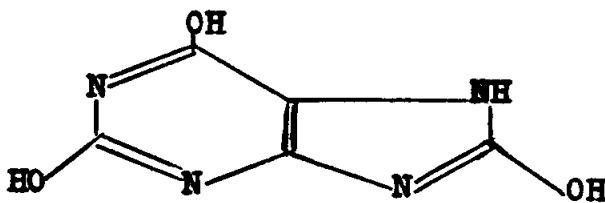
c

d

Citosina

La hidrólisis de las nucleínas suministra igualmente dos representantes del grupo de las purinas, en el cual el esqueleto fundamental resulta de la puesta en común dos carbonos entre el ciclo de la pirimidina y aquel del imidazol:

Selenina (6 amino purina), léase Adenina.
 Guanina (2 — amino — 6 — oxipurina)
 Xantina (2,6 Dioxipurina), y sus derivados metilados.
 Acido Urico (2,6,8-trioxipurina).

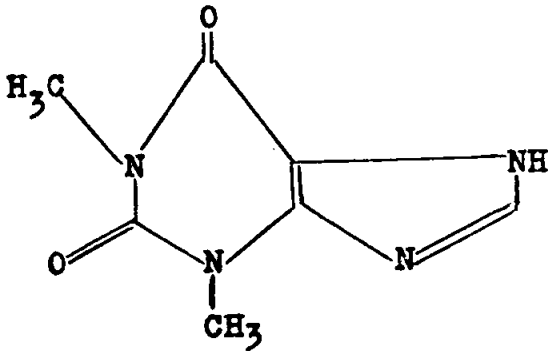
PurinaGuaninaAdeninaHiposantinaXantinaAcido Urico

Varios derivados de la Xantina son extraídos del reino vegetal:

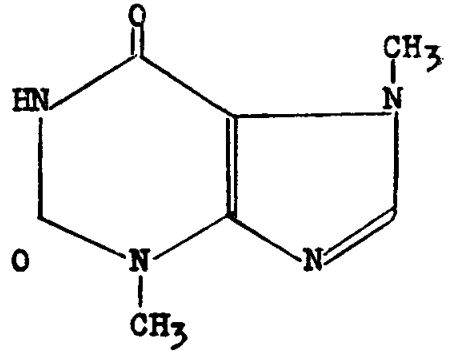
Teofilina (1,3 dimetil xantina).

Teobromina (3,7 dimetil xantina).

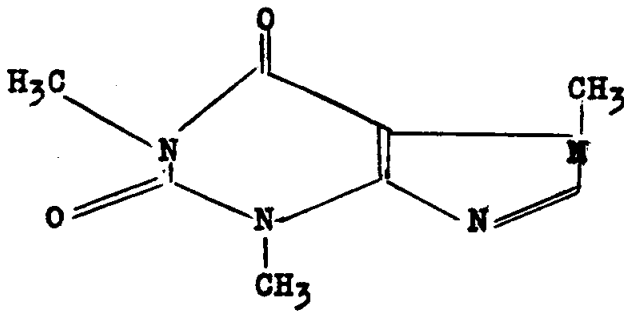
Cafeína (1,3,7 — trimetil — xantina).



Teofilina

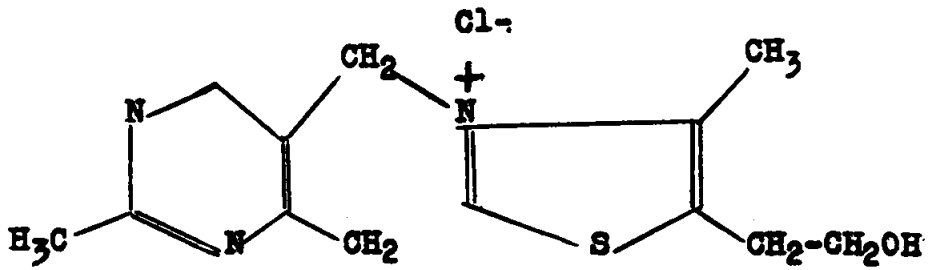


Teobromina

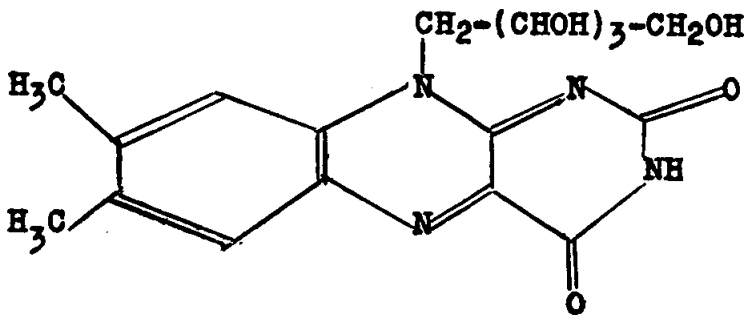


Cafeína

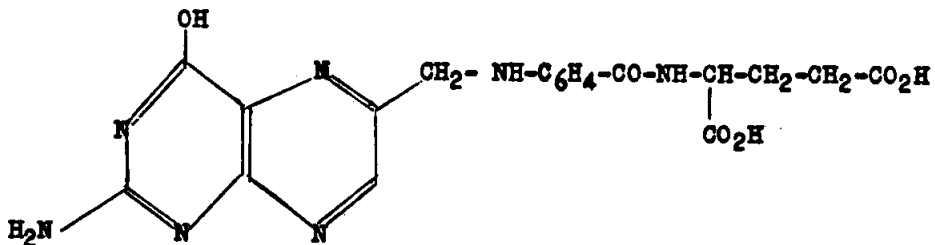
La estructura de la vitamina B₁, o tiamina, aquella de la vitamina B₂, o riboflavina, y de una pterina, el ácido fólico, que se considera como la vitamina M, comporta igualmente un ciclo pirimidínico:



Tiamina (vitamina B₁)



Rivoflavina (vitamina B₂)



Acido fólico

La molécula contiene por consiguiente cada una: Una molécula de xantopterina, a.c. p — aminobenzoico y ac. glutámico.

Algunos p — aminobencensulfonamida pirimidinas, metil y dimetil pirimidinas poseen propiedades bacteriostáticas. Ellas pertenecen a grupo de las sulfamilamidas.

Cabe destacar otros derivados de la pirimidina obtenidos a veces exclusivamente por síntesis, conocidas por nombres vulgares que no re-

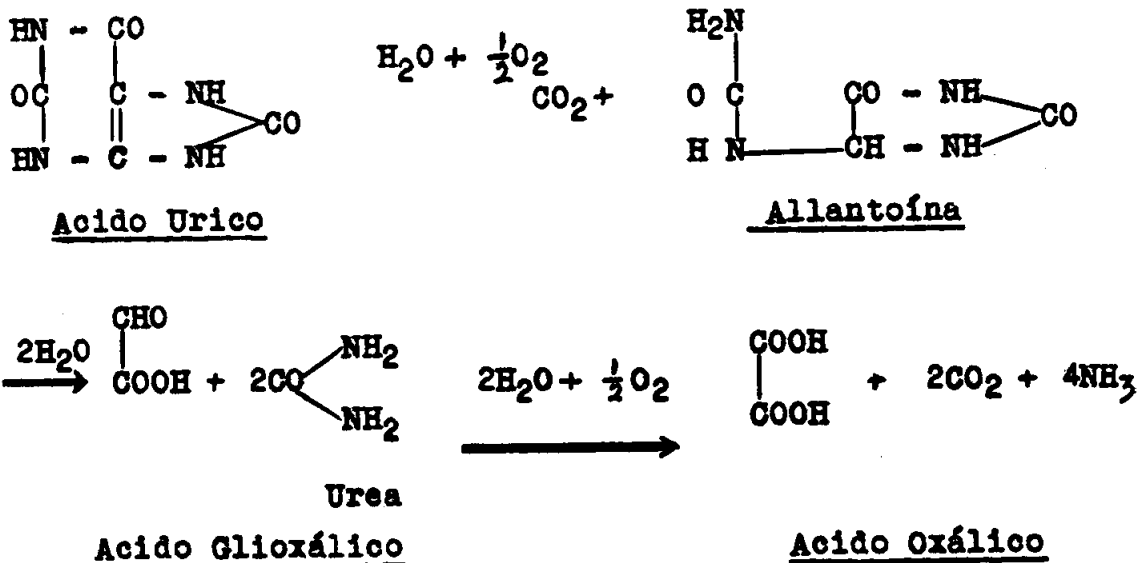
presentan la existencia del etercoílico por ejemplo: El ácido barbitúrico es el 2,4,6, — triceto — hexahidropirimidina.

Algunos colorantes derivados de la antraquinona, y denominados Antrapirimidinas forman valiosos tintes amarillos. Además en la serie pirimidínica se encuentran colorantes de fuerte luminiscencia como el Fluorol 242 para el teñido de la bencina y Lumogen L anaranjado rojizo para colores de luminiscencia.

FLORA MICROBIANA DEL GUANO Y SUS POSIBILIDADES INDUSTRIALES

La descomposición bacteriana del ácido úrico puede ocurrir bajo condiciones aerobias y anaerobias y puede ser llevada a cabo por un número de diferentes organismos. Algunos de estos como el bacilo *Fastidiosum* de Dooren de Jong (1929), están en condiciones de oxidar el ácido úrico directamente a CO_2 y NH_3 , *Corynebacterium ureafaciens* de Krebs y Eggleston (1939), produce úres de una variedad de compuesto contenidos —N—C—N= incluyendo el ácido y la allantoína. El *Clostridium* anaerobio (Liebert), el cual es conocido en los suelos y fangos marinos, atacan los uratos produciendo amoniaco, anhídrido carbónico y ácido acético; igualmente descompone el ácido úrico en guanina y xantina, mientras que el *Estreptococo allantoidies* da origen a la formación de

una variedad de compuestos, de los cuales los más importantes son el amoniaco, anhídrido carbónico y ácido oxálico. La descomposición bacteriana del ácido úrico, por la cual es producido ácido oxálico es por consiguiente de interés primario en relación a la génesis del guano y puede indicar el único importante tipo de descomposición que ocurre en la naturaleza. La producción bacteriana de ácido oxálico fue observada por Bierema (1909), y luego estudiada en detalles por Liebert (1909). Schrter señala en el guano la presencia de *Pseudomona aeruginosa*, *Migula la Pseudomona Pilocianica* y *Fluorescentes*, y finalmente Bergey y la *Pseudomona Liquefactante*. Todas estas especies oxidan el ácido úrico, produciendo allantoína y luego ácido oxálico. La Urea es formada en el proceso de descomposición del ácido úrico o allantoína. Waksman, supone que la reacción procede como sigue:



Un estudio más reciente sobre el guano en su aspecto bacteriológico ha sido realizado por el Prof. S. Pérez Alva, con la colaboración del Químico Farmacéutico Sr. Luis E. Loayza, en el Laboratorio de Microbiología de la Facultad de Farmacia y Bioquímica de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Con el fin de estudiar en la forma más completa posible el guano de islas, los mencionados investigadores, han creído por conveniente efectuar el análisis de guano fresco, así como el del guano comercial. De las investigaciones realizadas se desprende:

1).—Que la microbiana del guano de islas fresco se halla integrada por el *Azotobacter*,

Clostridium Pasteurianum, *Micrococos úrea*, bacterias nitrificantes y desnitrificantes; por hongos pertenecientes a las especies *Hyphomyces ceptans*, *Risepus Nigricans* y *Mucor Alba*: Así como también por las especies correspondientes a la familia de las *Enterobacteriaceas* patógenas tales como:

Alcaligenes fecales, *Escherichia Intermedia*, *Proteus Vulgaris*, *Proteus Mirabilis* y *Paracolon Aerobacter*.

2).—Que en el guano comercial igualmente se ha podido evidenciar al *Azotobacter*, *Clostridium Pasteurianum*, bacterias nitrificantes y desnitrificantes, *Micrococos úrea* y bacilos *Aspergillus SP.*, *penicillium* y *Cladosporium Sp.*, así como también por la especie *Alcaligene fe-*

cales de la familia de las Enterobacteriáceas patógenas.

3).—Que el Azotobacter, Clostridium Pasteurianum, fijadores del Nitrógeno atmosférico en condiciones aerobias, el primero y anaerobias el segundo, se encuentran en un 100% en el guano comercial y en un 60% en el guano fresco.

4).—Que el Micrococos úrea fijador del nitrógeno orgánico y las bacterias nitrificantes y desnitrificantes han sido evidenciadas en un 90% en los dos tipos de guano estudiados, haciendo la salvedad que en el guano comercial, las bacterias nitrificantes, se hallan ausentes.

5).—Que las especies pertenecientes a la FAMILIA DE LAS ENTEROBACTERIACEAS aisladas especialmente del guano fresco, son consideradas como parcialmente patógenas, pero que sin embargo son capaces de determinar trastornos de carácter gastrointestinales.

En el proceso de amoniacación de las substancias orgánicas nitrogenadas señalan una actividad extensa entre otros el bacilo Fleurescentes, bacilo Subtilis, lo mismo que en la flora fungosa, el Risopus Nigricans y varios Mucor.

En lo que se refiere a las posibilidades de utilización industrial de las bacterias existentes en el guano, pueden valorizarse estas con ayuda de la investigación.

Es sabido que son muchas las clases de bacterias que poseen una activa producción enzimática, aunque no se ha delimitado por completo el campo de su aplicación industrial. El primer paso en la producción de enzimas será asegurar los cultivos de bacterias que se desarrollan profusamente y producen mejor las enzimas deseadas. Debe ponerse especial cuidado en las condiciones de cultivo, como el pH del medio, el empleo de equipos, medios esterilizados, la temperatura, la aireación y otros factores.

Las enzimas bacterianas, en especial las amilasas y proteasas del bacilo Subtilis, pueden producirse fácilmente y ser empleadas ventajosamente en la industria, para quitar el apresto de textiles; en la preparación de aprestos para el papel; en la clarificación de la cerveza; en la preparación de jarabes de chocolate (dextrinizando el almidón del chocolate para evitar que el jarabe se espese), y en otros muchos casos, se puede emplear hasta una temperatura de 80°-90° C. (Biolose Kalle & Co.).

Las proteasas bacterianas pueden emplearse: para depilar y ablandar pieles, para el desengomado de la seda, para la separación de la plata de las películas fotográficas, por digestión de la gelatina de la película y liberación

de las sales de plata; y para otros fines.

En la clasificación de jugos de frutas desempeñan un papel importante las enzimas (diastasa y pectinasa), obtenida de algunas especies de mohos.

INDUSTRIALIZACION DE ACIDO URICO

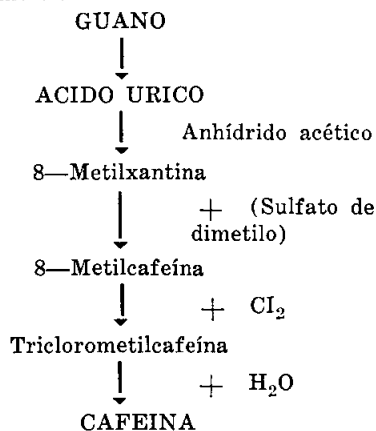
El guano de islas, es un producto muy solicitado en el extranjero y no precisamente como fertilizante, sino como materia prima y fuente de derivados importantes de ácido úrico; lo cual interesa a nuestro país, para dedicarse al estudio e investigación de tan importante recurso natural. Con este fin la Cia. Administradora del Guano ha construido en la Planta Molienda y Mezcla de Guano —sita en el puerto del Callao, vecino a la Capital de la República— una Planta-Piloto, para la obtención de 1 1/2 - 2 toneladas de ácido úrico, a partir de 10 toneladas de guano, mensuales. Este producto ha sido ofrecido al mercado mundial.

Hacemos mención en este trabajo a cuatro de los derivados importantes del ácido úrico, que son:

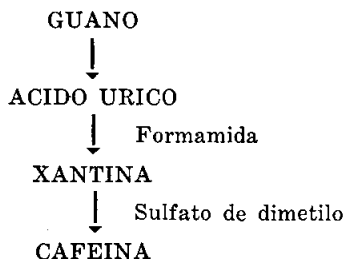
- Cafeína
- Teobromina
- Teofilina
- Vitamina B₂, o Riboflavina.

CAFEINA A PARTIR DEL ACIDO URICO

Síntesis de Emil Fischer



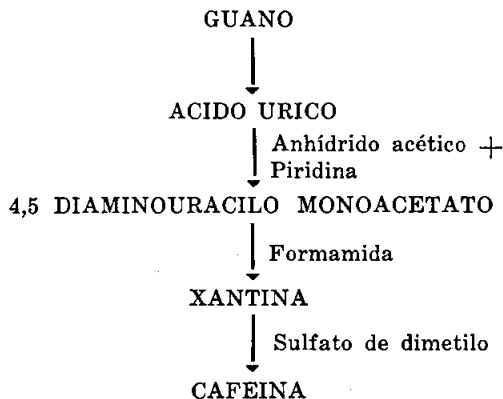
2).—Síntesis del Prof. Hellmuth Bredereck:



Este método realizado en 1942/43 por el Prof. Brederock, y protegido por las patentes alemana 864-870 es el más directo para la obtención de la cafeína. Por sencillo calentamiento del ácido úrico con ormamida, bajo ciertas condiciones de trabajo, se obtiene un producto

puro que luego tratado con sulfato de dimetilo a un pH 8-9 dá un rendimiento en cafeína sobre el 90% del teórico. Los métodos hasta ahora descritos en la Literatura Química sobre la alquilación de la Xantina a Cafeína daban como rendimiento en Cafeína un 39%.

3).—Síntesis de H. Brederock — E. Fischer:



Según el Prof. Brederock el tercer procedimiento permite también la posibilidad de producción de teofilina y eventualmente teobromina.

Los acetatos del 4, 5 diamino uracilo (mono — di y tri — acetilo) que se pueden obtener fácilmente a partir del ácido úrico, por la acción del anhídrido acético —Piridina— pro-

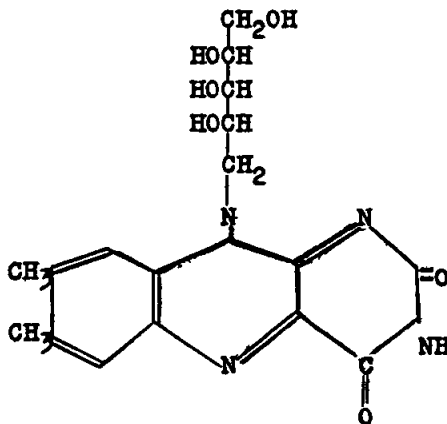
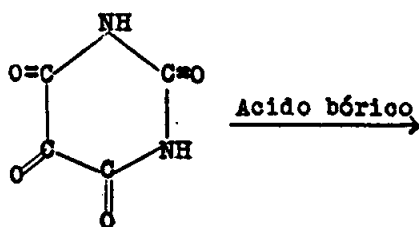
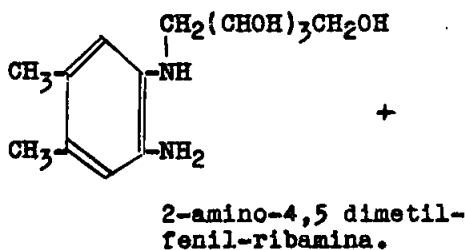
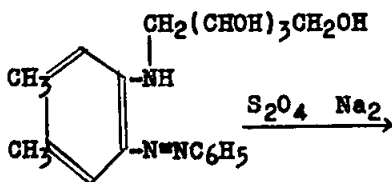
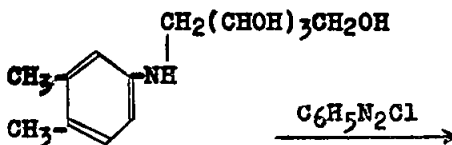
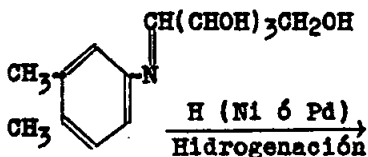
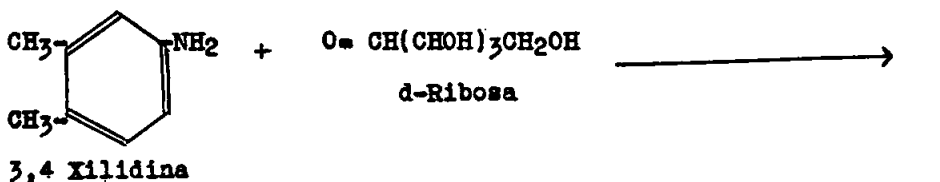
ducen por corta ebullición con Formamida: Xantina. Por alquilación del mono acetato se alcanza la preparación del 3 así como del 1, 3 dimetil — mono acetato; este último dá por ebullición con formamida: Teofilina; el 3 Metilmonoacetato correspondiente al 3-metilxantina, se convierte por alquilación en Teobromina.

PREPARACION DE LA VITAMINA B₂ (SINTESIS)

La relativa importancia técnica de la vitamina natural B₂ versus la sintética depende del uso para la cual se destina la vitamina. Para forraje son usadas varias preparaciones de Riboflavina de fuentes naturales tales como levadura, suero de la leche, residuos de la fermentación que se producen en la fabricación del alcohol butílico y etílico. El contenido, de riboflavina de estas preparaciones varía considerablemente y debe ser standarizada. Para la terapia humana es preferido el uso de riboflavina pura. En vista que el aislamiento de riboflavina pura es más expensiva que la sintética, por consiguiente se una generalmen-

te la vitamina B₂ sintética para uso clínico en caso de una exclusiva deficiencia de vitamina B₂.

Las materias primas necesarias para la síntesis de la vitamina B₂ son las siguientes: o-xileno que se obtiene como un sub-producto de la industria del petróleo. d-Ribosa que se puede obtener de fuentes naturales o por síntesis. Un método muy conveniente para la preparación de pequeñas cantidades de d-Ribosa, es la hidrólisis de los ácidos nucleínicos. La d-Ribosa sintética se prepara de la d-glucosa. Aloxana es usualmente obtenida por oxidación del ácido úrico. Según un método perfeccionado por Karrer en 1936, produce un rendimiento en riboflavina de 38% en relación a la ribosa.



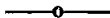
Aloxana

Rioflavina

Este método ha sido simplificado por Tishler, y sus colaboradores que condensan el azoico con el ácido barbitúrico para formar directamente la flavina. El rendimiento en Riboflavina pura es de 71%.

Este modesto trabajo, resultado de mi investigación e inquietud por problemas relacionados con la industrialización del Guano de las islas, como Jefe del Laboratorio Central de

la entidad dedicada a la administración de dicho fertilizante, y en concordancia con el laudable propósito de fomento e intercambio industrial que anima a nuestros jóvenes países, creo haber relevado la importancia de esta materia prima, en la síntesis de los valiosos compuestos orgánicos que encierra, mencionados ante este Honorable Congreso, que se celebra en esta histórica Ciudad, bajo los auspicios de la Sociedad Química de México.



BIBLIOGRAFIA

- Physiologische Chemie, Tomo 1º p. B.— Flaschentrager, E. Lehn — Artz — Springer — Verlay — Berlin.— Gottingen — Heidelberg, 1951.
- Química Orgánica, por Luis F. Fieser y Mary Fieser, Editorial Atlanta, 1948.
- Análisis Bacteriológico del Guano de Isla del Perú.— Por el Prof. Pérez Alva y Químico Farmacéutico: Luis E. Loayza.
- Substances Naturelles de Synthèse.— Por León Velluz. Vol. 1º, Masson et Editeurs.— París, 1951.
- Die Bierhefe in re Verwertung.— Por Hans Vogel — Wepf & Co. Verlay Bosel 1949. Farbstoffe.
- Künstliche Farbstoffe und ihre Anwendungen. Por el Dr. W. Seidenfaden. Ferdinand Enke Verlay. Stuttgart, 1957.
- Synthesen in der Purin — un Pyrimidinreihe de Helmut Bredereck. Birkhauser A. G. Basel.
- Sugewandte Chemie, 67 Jahrgang Nr. 23, 1955.
- Substances Naturelles de Synthèse Preparations te Méthodes de Laboratoire.— Por León Velluz.— Masson et Editeurs. París, 1952.
- Centemporary Knowledge of Biogeochemistry 3º The Biogeochemistry of Vertebrate Excretion.— By George Eveyne Hutchinson.— Bulletin of the American Museum of Natural History.— Vol. 96, New York, 1950.
- Chemistry and Physiology of the Vitamins.— By H. R. Rosenberg, Sc. D. Interscience Publishers, Inc. New York, N. Y.— 1945.
- Prescott, S. C., C. G. Dunn, "Industrial Microbiology", McGraw-Hill Book Co., Inc., New York 1940.