

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
ESCUELA NACIONAL DE CIENCIAS QUÍMICAS

**SOBRE LA RECUPERACION
DE ACEITES DE LOS
ADSORBENTES EMPLEADOS
EN SU BLANQUEO**

TESIS

QUE PARA EXAMEN PROFESIONAL DE QUÍMICO
PRESENTA

JAIME GIL CARRERA

MEXICO, D. F.
1949

1673



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

A mis padres

A mis maestros

*Deseo hacer patente mi agradecimiento,
al Sr. Químico, Manuel Madrazo C., por sus
útiles indicaciones para el desarrollo teórico
del presente trabajo.*

C O N T E N I D O

INTRODUCCION

- CAP. I. *GENERALIDADES SOBRE LAS SUSTANCIAS ADSORBIDAS*
a) *Acidos grasos*
b) *Sustancias colorantes en los aceites*
- CAP. II. *MECANISMO DE LA ADSORCION*
a) *Experiencias realizadas*
b) *Interpretación de resultados*
- CAP. III. *MECANISMO DE LA ELUCION*
a) *Experiencias realizadas*
b) *Interpretación de resultados*
- CAP. IV. *OTROS METODOS PARA RECUPERACION DE ACEITES*
- CAP. V. *SUMARIO Y CONCLUSIONES*
BIBLIOGRAFIA

INTRODUCCION

Entre los varios procesos a que son sometidos los aceites antes de ser lanzados al mercado, se encuentra como parte complementaria a la refinación, el blanqueo de los mismos. Esta operación, que se lleva a cabo con el único objeto de mejorar el aspecto general del aceite, con detrimento de su poder alimenticio, ocasiona al industrial una apreciable pérdida de su producto, debido a la adsorción y absorción que ejercen los agentes blanqueadores sobre dichos aceites. Posteriormente estas sustancias adsorbentes son sometidas a alta presión en la misma fábrica, para recuperar en parte el aceite adsorbido; sin embargo los residuos sobrantes contienen todavía una cantidad apreciable del producto, que varía entre el 25 y el 45% del peso total de los adsorbentes empleados.

Durante el año de 1948 se produjeron en México alrededor de 800 T diarias de aceites comestibles. Si consideramos que para blanquear 20 T de aceite, se emplean por término medio unos 150 Kg. de sustancias blanqueadoras, llegaremos a la conclusión de que la pérdida de aceite por este motivo sobrepasa las 4 T diarias, cantidad que debe ser tomada en cuenta para aprovechamientos futuros.

Aunque actualmente existen en México algunas plantas extractoras para el beneficio de estos materiales, la calidad del aceite obtenido deja mucho que desear, debido principalmente a que los disolventes usados, arrastran además del aceite buscado, todas las sustancias colorantes adsorbidas previamente durante el proceso de blanqueo.

El objeto del presente trabajo será, pues, tratar de encontrar un eluyente de selectividad máxima para los aceites y mínima para sus pigmento, con el fin de extraer con él la mayor cantidad posible de aceite y a la vez el mínimo de sustancias colorantes. La recuperación

ideal del aceite puro, sin vestigios de materia colorante, es prácticamente imposible, debido a la inexistencia de un solvente de selectividad total para aceites y sus pigmentos, ya que en mayor o menor grado, todos éstos son solubles en los disolventes de aceites, puesto que estos últimos son magníficos disolventes de los pigmentos.

En la primera parte de este trabajo se hará un estudio superficial sobre las sustancias adsorbidas, mientras que en los capítulos siguientes se tratará de las causas y condiciones en que se lleve a cabo esta adsorción y la elución consiguiente.

Finalmente se ha de hacer notar que todos los ensayos han sido llevados a cabo en el laboratorio, ante la imposibilidad de efectuarlos en gran escala, aunque a veces los resultados obtenidos difieran de los que se obtienen trabajando industrialmente y en condiciones semejantes.

CAPITULO I

GENERALIDADES SOBRE LAS SUSTANCIAS ADSORBIDAS

a) ACIDOS GRASOS

Debe suponerse que los ácidos grasos son absorbidos de manera análoga o semejante a los aceites mismos, puesto que tanto su aspecto como su estructura polar así lo sugieren.

Para los efectos de adsorción, podemos dividir a los ácidos grasos en dos grupos principales, dependiendo esta clasificación de la afinidad que tengan para con las sustancias adsorbentes. Así pues, consideraremos ácidos grasos:

saturados
no saturados

Omitiendo la polaridad debida a la presencia del radical carboxilo, común a todo ácido, nos limitaremos a considerar únicamente la polaridad originada por dobles covalencias en la cadena hidrocarbonada. En los primeros, la adsorción estará disminuida por el carácter no polar del resto de la cadena, mientras que en los no saturados, esta posibilidad no existe, ya que en ellos, originada por un efecto electromérico, hay una activación de la doble ligadura, con la consiguiente formación de una zona polar.

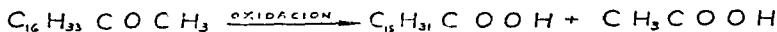
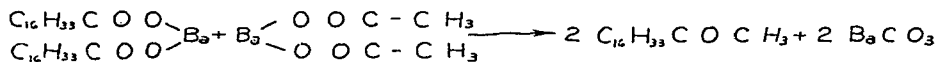
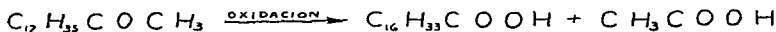
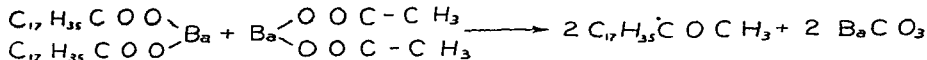
Para la mejor explicación de lo expuesto, se hará aquí un estudio somero acerca de los ácidos grasos presentes en mayor proporción en los aceites.

ACIDO ESTEARICO.—(C₁₈H₃₆O₂)

Pertenece al grupo de los ácidos monocarboxílicos saturados y se presenta en forma de glicéridos en numerosas grasas y aceites vege-

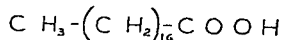
tales. En estado natural se encuentra cristalizado en forma de hojuelas de color blanco, y es insoluble en agua aunque se disuelve muy bien en casi todos los solventes orgánicos.

La estructura normal del ácido esteárico se ha demostrado de diferentes maneras, siendo Kraft (7) el que lo degradó de manera sistemática, hasta llegar al ácido caprílico, cuya cadena carbonada normal se conoce por su síntesis. El mecanismo de esta degradación es solamente compatible con la estructura normal del ácido esteárico:



↓
etc.

La fórmula del ácido esteárico será entonces la siguiente:

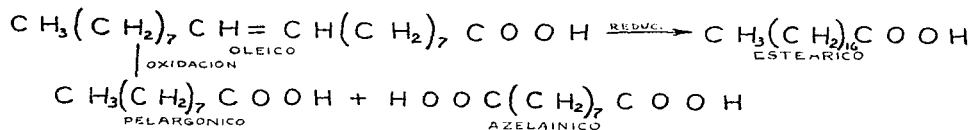


Es decir, que como consecuencia del carácter saturado (simetría eléctrica) de la cadena hidrocarbonada, no existe la posibilidad de formación de zonas polares debidas a dobles o triples covalencias (asimetría eléctrica) que favorezcan la adsorción.

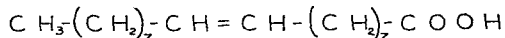
ACIDO OLEICO

Pertenece al grupo de los ácidos monocarboxílicos no saturados. Al igual que el ácido esteárico, se encuentra formando glicéridos en la mayoría de los aceites y grasas vegetales, encontrándose en mayor proporción en el aceite de oliva. Es líquido a la temperatura ordinaria y sólo se solidifica a bajas temperaturas para fundir de nuevo a 140°C. Es igualmente insoluble en agua y soluble en los solventes orgánicos.

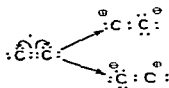
La constitución del ácido oleico (7) se deduce por una parte, de su transformación en ácido esteárico por reducción y de otra, de la constitución de los ácidos pelargónico y azeláinico, productos de su degradación por los oxidantes:



La fórmula del ácido oleico será entonces la siguiente:



La doble ligadura (6) ofrece la posibilidad de formación de una nueva zona polar que se originará por el efecto electromérico efectuado en la doble covalencia hacia cualquiera de los carbonos vecinos. Verificado el desplazamiento electrónico, los dos átomos de carbón quedarán con cargas eléctricas fraccionales contrarias y la polaridad del compuesto quedará establecida:



Como se puede ver en la ecuación anterior, la presencia de una doble covalencia, origina un desplazamiento de un par electrónico de la doble ligadura hacia los carbonos que une. Este efecto electromérico, causa la formación de dos zonas de diferente densidad electrónica, al quedar un carbono cargado electropositivamente y electronegativo el otro; dicho efecto puede ser hacia ambos lados.

b) SUSTANCIAS COLORANTES EN LOS ACEITES

La coloración en los aceites es debida a sustancias que se encuentran más bien en suspensión que en verdadera solución. Aunque las sustancias que producen esta coloración no son las mismas en todos

los aceites, se puede decir que el color de éstos es debido principalmente a la presencia de carotinoides, tocoferoles y clorofila.

El blanqueo de los aceites, tiene por objeto precisamente la eliminación de estas sustancias, las cuales son adsorbidas por los agentes empleados en el proceso.

La naturaleza química de todas estas sustancias colorantes, no está aún bien determinada, debido principalmente a la falta de métodos analíticos adecuados; a continuación se tratará de hacer un corto estudio de los principales.

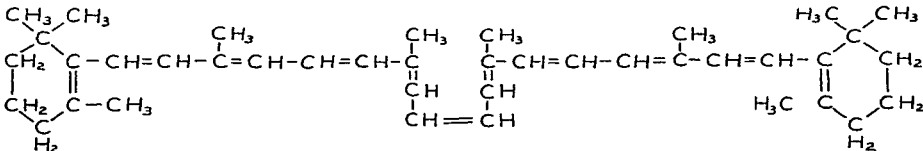
CAROTINCIDES

Son hidrocarburos no saturados de un color amarillo rojizo. El primero en demostrar su presencia en los aceites vegetales, fue Gill (1918) habiendo sido confirmada más tarde por otros varios investigadores.

La carotina fué el primer pigmento carotinoide que se logró aislar siendo Wackenroder (1831) el que la obtuvo partiendo de la zanahoria. Posteriormente, Arnaud reconoció su naturaleza de hidrocarburo y Willstätter fijó su fórmula empírica. Años más tarde se logró conocer la existencia de tres formas isómeras, designadas por: alfa, beta y gama carotina, diferenciadas entre sí por la distinta posición que ocupan las dobles ligaduras en su molécula. Zechmeister demostró después, la presencia de once dobles enlaces en los carotenos, valiéndose para ello de la hidrogenación catalítica.

Químicamente, los carotinoides deberían llamarse polienos, ya que se caracterizan por una larga cadena alifática conteniendo un sistema continuo de dobles enlaces conjugados, y que sirve de unión a dos núcleos bencénicos.

Por ser la más conocida y abundante, las experiencias llevadas a cabo en este trabajo, fueron hechas con β -caroteno, al que se considera como tipo de este grupo y al que se asigna la siguiente fórmula:



El contenido de carotinoides en los aceites vegetales, es bastante variable, dependiendo de la semilla de que han sido extraídos. Se pueden dar sin embargo los límites de 0.05 a 0.3% del peso de la semilla, para darnos una idea de la cantidad presente de estos pigmentos en los aceites.

Los carotinoides son extremadamente sensibles a la acción de los oxidantes y de la luz. Algunos de ellos, principalmente las combinaciones no oxigenadas son provitaminas A.

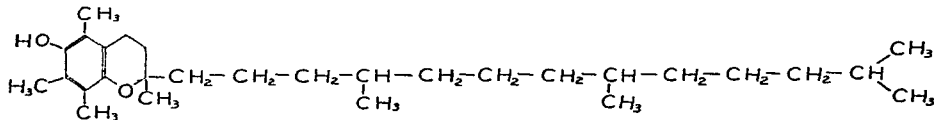
Las once ligaduras dobles de estos compuestos hablan elocuentemente de su polaridad, y por lo tanto de la afinidad que tienen para con los adsorbentes polares.

TOCOFEROLES

Son sustancias de color amarillento que se encuentran presentes en todos los aceites vegetales con excepción del de oliva en el cual no se ha podido aún identificar.

Químicamente están formados por un núcleo cromático unido a una cadena alifática que contiene tres radicales metilo. Así mismo, el núcleo puede tener también uno, dos o tres grupos metílicos.

Se conocen hasta ahora tres formas isómeras designadas por α - β y γ tocoferoles. De éstos, se toma como tipo el α : -tocopherol al que Fernholtz le ha asignado la fórmula siguiente:



Los tocoferoles son muy sensibles a la oxidación transformándose en quinonas de color amarillo y rojo, carentes en lo absoluto de actividad biológica.

El contenido de tocoferoles en los aceites, varía de un 0.05 a un 0.45%, dependiendo también de la clase de semilla de la que han sido extraídos. Cuando los aceites se enrancian, los tocoferoles se oxidan muy fácilmente.

El aceite de germen de trigo es la más importante fuente de vitamina E. Sobre este aceite se realizaron extensos estudios químicos

de estos compuestos (3), habiendo sido reseñados en un trabajo de conjunto por Evans (1932) Mattill (1938) y Nelson y Tolle (1939). Tales investigaciones culminaron en el descubrimiento de tres sustancias que poseen la acción biológica de la vitamina E y que son los tres tocoferoles isómeros citados ya anteriormente.

La síntesis del α -tocoferol fué lograda por Karrer y colaboradores en 1938, no encontrándose ninguna diferencia entre el producto sintético y la sustancia natural.

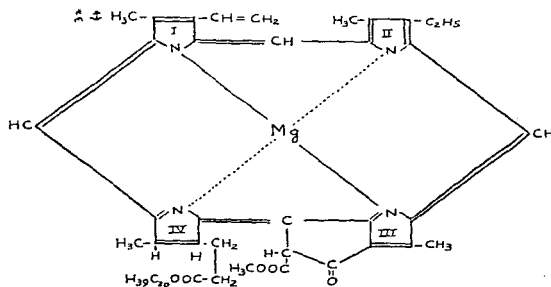
CLOROFILA

La clorofila es la materia colorante verde de todas las plantas, y por lo tanto resulta lógica su presencia en los aceites vegetales.

Esta sustancia se presenta siempre acompañada de dos colorantes amarillos, la xantofila y la carotina, pertenecientes ambos al grupo de los lipocromos.

La clorofila en sí, no es una especie química, si no que consta de dos componentes, enunciados por Willstätter (7) como clorofila **a** y **b**. Ambas tienen magnesio en el núcleo de su molécula y carácter de diésteres. Su estructura es completamente análoga, diferenciándose únicamente en el radical insertado en la posición 3. (Grupo metilo para la clorofila **a** y grupo formilo para la clorofila **b**.)

Se puede decir en general, que ambas clorofilas se caracterizan principalmente por un anillo dihidroporfínico enlazado a un anillo isocíclico. La fórmula química asignada a la clorofila **a**, es la siguiente:



La proporción de clorofila presente en los aceites, varía también con la naturaleza del mismo, pero generalmente se encuentra en proporciones menores a los colorantes citados con anterioridad.

La clorofila se comporta admirablemente como adsorbato ya que su polaridad está incrementada por los numerosos pares electrónicos no compartidos que se encuentran en su molécula, (principalmente de los nitrógenos y oxígenos) y que sirven de unión entre los átomos que los poseen y los átomos del absorbente que tienen afección por ellos.

CAPITULO II

MECANISMO DE LA ADSORCION

Para poder estudiar con detalle, la forma y el orden en que son adsorbidos, tanto las sustancias colorantes como el aceite mismo, se ha recurrido al empleo de la columna cromatográfica de Tswett.

El método cromatográfico en esencia, es muy sencillo. Cuando se hace pasar la solución de un compuesto coloreado, a través de un tubo que contenga un sólido incoloro o ligeramente coloreado, los compuestos son adsorbidos según su grado de afinidad para el agente empleado, apareciendo en el tubo unas bandas coloreadas llamadas cromatogramas, que algunas veces solamente son visibles bajo la acción de la luz ultravioleta. Los tubos se lavan inmediatamente con una nueva porción del disolvente, con objeto de hacer resaltar más los límites entre las zonas coloreadas y eliminar el disolvente antes usado. Este proceso se denomina revelado y al disolvente se le conoce con el nombre de revelador. Posteriormente, se corta el tubo en secciones, o procediendo de alguna otra manera, se separan las distintas zonas coloreadas, y los compuestos adsorbidos, se recuperan después tratando el adsorbente con un disolvente apropiado en frío o en caliente. A esta recuperación se le ha dado el nombre de elución. (1)

Para casos en que los compuestos adsorbidos sean incoloros y no den lugar por lo tanto a la formación de cromatogramas, se han dado numerosas reglas, la mayoría de las cuales consisten en agregar al adsorbente alguna sustancia que sin afectar para nada el mecanismo de la adsorción, dé con la sustancia que va a ser adsorbida, una coloración determinada que permita reconocer las zonas de la columna en las que se ha llevado a efecto la adsorción. Para la adsorción de ácidos grasos ha sido necesario recurrir a este procedimiento, prefiriéndose el sugerido por Tous (4), según el cual, el adsorbente que se va a emplear en la columna, es tratado anterior-

mente con unas gotas de solución acuosa de anaranjado de metilo al 1%, hasta formar una pasta homogénea de color naranja. Posteriormente, se seca ésta en una cápsula a 70°C. A medida que se va eliminando el agua, se va aclarando el color de la mezcla, hasta que queda un polvo de color amarillo claro.

Para efectuar el ensayo, se mezcla el adsorbente tratado, con el adsorbente puro, en proporción 1:3 quedando un polvo de color muy claro y casi igual al adsorbente original.

Al ponerse en contacto el ácido con la columna adsorbente, adquiere ésta, una tonalidad roja oscura que se desplaza en la posición que aquél toma, volviendo a su matiz original cuando el líquido de desarrollo lo ha desplazado totalmente de la parte superior para llevarlo a zonas más bajas. Con esto, se logra el vire inverso, requisito indispensable para el buen éxito del método.

Una enorme cantidad de sustancias pueden emplearse como adsorbentes en la columna cromatográfica, siendo únicamente condición indispensable que sean sólidos y poco coloreados. Naturalmente, existen sustancias, que por su mayor poder de adsorción, son más empleadas que otras, contándose entre éstas, la alúmina activada, la sílice, las tierras de Fuller y los óxidos, carbonatos y sulfatos de magnesio, calcio y bario. La sacarosa es un adsorbente de poco poder, pero sin embargo se emplea bastante porque es fácil lograr la separación debido a su gran solubilidad en agua.

Los adsorbentes más usados en el blanqueo de aceites, son: las tierras de Fuller y el carbón activo; en el presente trabajo, se estudiará no obstante la adsorción de aquéllos y sus impurezas, sobre otros varios compuestos de diferente poder adsorbente.

Así pues, se han hecho pasar soluciones de las sustancias colorantes puras, en diferentes solventes orgánicos, a través de columnas adsorbentes de alúmina, sulfato de calcio y arcillas activadas con objeto de observar el grado de afinidad de estos diferentes adsorbentes para con aquellos colorantes y tratar de determinar las causas y condiciones en que se lleva a cabo esta adsorción. Igual procedimiento se ha seguido con soluciones de ácidos grasos puros y con la materia colorante.

La adsorción cromatográfica sobre columna de carbón, no se ha efectuado por carecer de una lámpara de luz ultravioleta, sin la cual resulta imposible la apreciación de las diferentes zonas de adsorción.

EXPERIENCIAS REALIZADAS

A).—ADSORBENTE: SULFATO DE CALCIO

Disolvente	Solutos	Dimensiones de la columna	Longitud de la zona coloreada	Observaciones
Alcohol (20 c.c.)	Clorofila 10 mg.	Long.: 110 mm. Diám.: 13 mm.	Toda la columna	El color adquirido por el adsorbente, se aclara a medida que se evapora el disolvente. Adsorción casi nula.
Acetona (20 c.c.)	Clorofila 10 mg.	Long.: 110 mm. Diám.: 13 mm.	Toda la columna	Se repite en todos sus puntos, el caso anterior.
CCl ₄ (20 c.c.)	Clorofila 10 mg.	Long.: 140 mm. Diám.: 13 mm.	Toda la columna	El color no es uniforme en toda la columna; se distinguen varias tonalidades.
IDENTICOS RESULTADOS SE OBTIENEN AL TRABAJAR CON BENCENO, CLOROFORMO, ETHER DE PETROLEO, BENCINA Y SULFURO DE CARBONO				
Alcohol (20 c.c.)	B-Caroteno 10 mg.	Long.: 140 mm. Diám.: 13 mm.	Toda la columna	La columna se tiñe de un color amarillo huevo. Adsorción nula o casi nula.
LOS RESULTADOS AL TRABAJAR CON B-CAROTENO, SON IDENTICOS A ESTE PRIMER CASO CUANDO SE EMPLEAN TODOS LOS DEMAS SOLVENTES USADOS CON LA CLOROFILA				
Ac. Aleico 10 g.	Clorofila 10 mg.	Long.: 110 mm. Diám.: 13 mm.	Toda la columna	El color se pierde, al pasar a través de la columna, 20 cc. de tetracloruro de carbono.
Ac. Aleico 10 g.	B-Caroteno 10 mg.	Long.: 120 mm. Diám.: 13 mm.	Toda la columna	Se repite el caso anterior.
Vaselina líquida	B-Caroteno 20 mg.	long.: 150 mm. diám.: 13 mm.	Toda la columna	Existe una zona central con una tonalidad más oscura que el resto de la columna. Al contrario de los otros casos, la vaselina pasa perfectamente clara, sin vestigio de color.
Alcohol acidificado (25 c.c.)	B-Caroteno	long.: 120 mm. diám.: 13 mm.	Toda la columna	El adsorbente se comporta exactamente igual que cuando no está acidificado el alcohol.

ADSORBENTE.—ALUMINA

Disolvente	Solutos	Dimensiones de la columna	Longitud de la zona coloreada	Observaciones
Alcohol (20 c.c.)	Clorofila 10 mg.	long.: 120 mm. diám.: 13 mm.	Toda la columna	El líquido pasa coloreado de verde. La adsorción es nula.
Acetona (20 c.c.)	Clorofila 10 mg.	long.: 150 mm. diám.: 13 mm.	135 mm. de color verde	La cantidad de adsorbente es sin duda demasiado grande, ya que no alcanzó a pasar la acetona. Con una nueva adición de solvente, el color se desaloja a zonas más bajas y por fin es desalojado totalmente de la columna.
Cloroformo (20 c.c.)	Clorofila 10 mg.	long.: 130 mm. diám.: 13 mm.	Toda la columna	Al evaporarse el disolvente, la alúmina conserva un ligero color verde.
Alcohol acidificado (20 c.c.)	Clorofila 20 mg.	long.: 150 mm. diám.: 13 mm.	Toda la columna	Se repite el primer caso en el que el alcohol no estaba acidificado.

IDENTICOS RESULTADOS SE OBTIENEN AL TRABAJAR CON BENCENO, ETÉR DE PETROLEO, BENCINA Y SULFURO DE CARBONO.

Cloroformo (20 c.c.)	B-Caroteno 10 mg.	long.: 130 mm. diám.: 13 mm.	Toda la columna	El color amarillo, desaparece totalmente al evaporarse el cloroformo.
CCl ₄ (25 c.c.)	B-Caroteno 20 mg.	long.: 185 mm. diám.: 14 mm.		Hay una zona en la parte superior de la columna, de 2 cms. de extensión coloreada ligeramente de amarillo. El resto de la columna permanece blanco. La adsorción es casi nula.
Alcohol acidificado (20 c.c.)	B-Caroteno 20 mg.	long.: 150 mm. diám.: 13 mm.	Toda la columna	El adsorbente se comporta exactamente igual que cuando el alcohol no estaba acidificado.

ADSORBENTE.—ALUMINA

Disolvente	Solutos	Dimensiones de la columna	Longitud de la zona coloreada	Observaciones
Ac. Oleico 15 gs.	B-Caroteno 10 mg.	long.: 130 mm. diám.: 13 mm.	Toda la columna	La solución pasa a través de la columna, conservando el mismo color que tenía originalmente.
Vaselina líquida.	B-Caroteno 20 mg.	long.: 170 mm. diám.: 13 mm.	120 mm. Zona amarillo pálido.	Es de hacerse notar que es el único caso de los que se ha trabajado con alúmina, en que el disolvente pasa completamente claro. Aunque la zona coloreada es muy extensa, se encuentra uniformemente coloreada y perfectamente definida.
CCl ₄ (25 c.c.)	Ac. Esteár. (5 g.) B-Caroteno (20 mg.)	long.: 180 mm. diám.: 13 mm.	Toda la columna	Se usó anaranjado de metilo en el adsorbente. El color naranja del caroteno en solución, enmascara el color rojo que debería dar el ácido, y se tinte toda la columna de un color café caoba.

ADSORBENTE.—ARCILLAS ACTIVADAS

Disolvente	Solutos	Dimensiones de la columna	Longitud de la zona coloreada	Observaciones
Acetona (25 c.c.)	Ae. Oleico 15 g. B-Caroteno 10 mg.	long.: 120 mm. diám.: 13 mm.	Zona azul: 3 mm. Zona roja: 40 mm.	Se adsorbe primero el caroteno y después el ác. oleico. La zona azul debida al caroteno, no está perfectamente definida. La acetona pasa clara.
Acetona (25 c.c.)	Ae. Oleico 15 g. Clorofila 20 mg.	long.: 120 mm. diám.: 13 mm.	Zona roja: 4 mm. Zona café: 40 mm.	En este caso no se usó indicador, debido a que el color que da la clorofila es también rojo. Las dos zonas están perfectamente definidas y la línea de separación entre ambas, se aprecia en su totalidad.
Eter de petróleo (25 c.c.)	Ae. Oleico 15 g. B-Caroteno 20 mg. Clorofila 20 mg.	long.: 120 mm. diám.: 13 mm.	Zona roja: 2 mm. Zona azul: 5 mm. Zona café: 35 mm.	El orden de adsorción seguido es el siguiente: 1) Clorofila 2) B-Caroteno 3) Ae. Oleico
Ae. Oleico (15 g.)	Clorofila (200 mg.) B-Caroteno (2 mg.)	long.: 150 mm. diám.: 12 mm.	Zona roja: 27 mm. Zona azul: 2 mm.	El orden de adsorción es el mismo que en el caso anterior, a pesar de la diferencia en las concentraciones de las sustancias colorantes.
Ae. Oleico (15 g.)	Clorofila (5 mg.) B-Caroteno (50 mg.)	long.: 150 mm. diám.: 12 mm.	Zona roja: 5 mm. Zona azul: 34 mm.	Aunque la longitud de las zonas coloreadas, no guarda relación con los ensayos anteriores el orden de adsorción sigue siendo el mismo. La concentración no influye en este aspecto.

ADSORBENTE.—ARCILLAS ACTIVADAS

Disolvente	Solutos	Dimensiones de la columna	Longitud de la zona coloreada	Observaciones
Cloroformo (25 c.c.)	Ac. Oleico (15 g.) Clorofila (10 mg.)	long.: 80 mm. diám.: 13 mm.	Zona roja: 6 mm. Zona café: 36 mm.	La adsorción sigue siendo perfecta en lo que a la clorofila se refiere. La zona café del ácido oleico, no se distingue hasta que el cloroformo se ha evaporado.
SE OBTUVIERON LOS MISMOS RESULTADOS TRABAJANDO CON BENCINA, SULFURO DE CARBONO, TOLUENO, BENCENO, ETHER ETILICO, Y TETRACLORURO DE CARBONO COMO DISOLVENTES Y AC. OLEICO Y CLOROFILA COMO SOLUTOS.				
LOS RESULTADOS OBTENIDOS CON B-CAROTENO EN LUGAR DE CLOROFILA, SON IDENTICOS ENTRE SI, NO VARIANDO PARA NADA EL ORDEN DE ADSORCION.				
EN LOS CASOS EN QUE SE TRABAJA CON B-CAROTENO Y CLOROFILA CONJUNTAMENTE, LA ULTIMA ES ADSORBIDA EN PRIMER LUGAR, SEGUIDA DEL B-CAROTENO Y AC. OLEICO EN ULTIMO TERMINO, NO INFLUYENDO PARA NADA LA CLASE DE SOLVENTE EMPLEADO.				
Vaselina líquida	B-Caroteno (20 mg.)	long.: 150 mm. diám.: 13 mm.	Zona azul: 6 mm.	Como en todos los casos anteriores, las arcillas activadas se comportan como adsorbentes de gran selectividad. La vaselina no es adsorbida y pasa sin vestigio alguno de color.
CCl ₄ 25 c.c.	Ac. Esteárico (5 g.) B-Caroteno (20 mg.)	long.: 170 mm. diám.: 13 mm.	Zona azul: 6 mm. Zona roja: 48 mm.	Se usó anaranjado de metilo como indicador, para observar la adsorción del esteárico. Es de hacerse notar la gran zona de adsorción del ác. esteárico.

INTERPRETACION DE RESULTADOS.

Fué el botánico ruso M Tswett, (5) en el año 1906 el que aplicó por primera vez con fines analíticos, el fenómeno de adsorción ideando así los métodos llamados cromatográficos. Los principios generales del método ya están expuestos en el principio de este capítulo, por lo que únicamente nos limitaremos a hacer aquí una interpretación química de los fenómenos de adsorción, basándonos para ello en la teoría electrónica de la valencia.

Será interesante hacer aquí un estudio sobre las fuerzas que establecen la unión entre la superficie adsorbente y la sustancia adsorbida, así como también, sobre la activación que es ejercida en la molécula que sufre la adsorción. Han sido verificadas innumerables investigaciones tendientes a estudiar y a explicar la naturaleza de esas fuerzas, pero no se ha llegado aún, en la mayoría de los casos a encontrar una explicación que satisfaga en forma concluyente. El investigador francés Eistert (11) indicó que el problema debía ser enfocado desde el punto de vista químico, ya que es a esta rama de la ciencia a la que corresponde señalar el sentido en que los matemáticos deben efectuar sus trabajos para obtener resultados de interés práctico.

Las fuerzas (8) que originan la adsorción, pueden ser debidas a las siguientes causas:

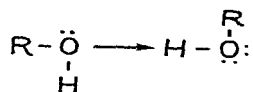
- 1) Presencia de una superficie polar cuyo origen es indiferente.
- 2) Posibilidad de una activación de las moléculas, formando zonas de alta o baja densidad electrónica.

Una vez verificado el fenómeno de atracción, y encontrándose las dos especies químicas a la distancia de equilibrio, tiene lugar el fenómeno de formación de ligadura, el cual se llevará a cabo por cualquiera de las causas que a continuación se enumeran:

a) Fuerzas iónicas: Estas fuerzas, originarán la unión entre iones de cargas opuestas, pero siempre radialmente y sin ser selectivas. Estas son las fuerzas que intervienen en la adsorción sobre arcillas activadas.

b) Fuerzas polares: Estas, llevarán a cabo la unión entre moléculas portadoras de dipolos y son las causantes de la adsorción llamada polarizante.

c) **Puente de Hidrógeno:** Esta unión ocurre entre átomos electronegativos, que teniendo completos sus octetos, poseen cuando menos un par electrónico no compartido. Dicha unión puede considerarse como el resultado de las fuerzas de atracción originadas por la presencia de un protón y de átomos negativos, o de otra manera, posiblemente más apropiada, como una covalencia entre el protón y el átomo de oxígeno.

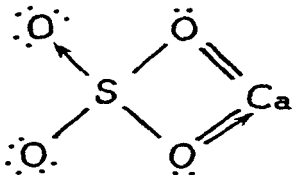


La presencia de cuatro electrones en la órbita externa del hidrógeno, que ordinariamente realiza su estructura estable con dos, puede ser explicada por un fenómeno de resonancia.

Para entender mejor la forma en que se lleva a cabo la adsorción, será conveniente representar la estructura electrónica de algunos adsorbentes.

SULFATO DE CALCIO.

Es un absorbente bastante débil, que gracias a las asimetrías eléctricas que presentan sus ligaduras, tiene la posibilidad de ejercer efectos de inducción. Su estructura química puede estar representada por la siguiente fórmula desarrollada, en la que se hacen aparecer estas asimetrías:

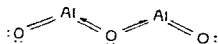


Como se ha visto en los resultados experimentales, el sulfato de calcio se ha comportado deficientemente desde el punto de vista de la adsorción. Únicamente en el caso de usar vaselina líquida como disolvente de las sustancias colorantes, han sido adsorbidas éstas.

Es de hacer notar aquí, que la vaselina es el único compuesto no polar que se ha empleado como disolvente.

ALUMINA.

El poder adsorbente de este óxido es bastante más fuerte que el del sulfato de calcio. En su estructura electrónica, se presentan aún las ligaduras semipolares si nos inspiramos en la fórmula propuesta por Mellor, Burrow y Morris (10).

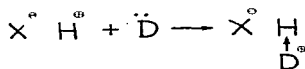


Se repite el caso anterior, o sea que únicamente actúa como adsorbente aceptable, cuando el disolvente empleado es un compuesto no polar.

ARCILLAS ACTIVADAS.

La constitución química de estas tierras, es bastante compleja y por otra parte no guarda ninguna relación aparente con su actividad. Por lo tanto, el análisis químico por sí solo resulta insuficiente para determinar si una arcilla es adsorbente o no. En dicho análisis, (9) destaca el alto contenido de silicio, aluminio y magnesio.

Los iones H, de los ácidos minerales con que han sido activadas, actuarán como aceptores de electrones y formarán puentes entre la sustancia adsorbida y el adsorbente:



Una adsorción de esta clase no es posible sino en presencia de una sustancia donadora de electrones, (D).

En los resultados prácticos, se ha visto que las arcillas activadas, actúan siempre como adsorbentes de gran selectividad, aun en los casos en que el disolvente usado, sea un compuesto altamente polar.

La adsorción en este caso, se ha llevado a cabo con la intervención de fuerzas iónicas.

En resumen, podremos decir que la adsorción no es más que una simple atracción de dipolos, los cuales aparecen con la polarización

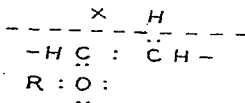
parcial de una unión de covalencia, pero sin llevarse a cabo la ionización completa. Por lo que respecta a las sustancias adsorbidas, será preferentemente adsorbida, aquella que mayor número de dobles covalencias contenga en su molécula, aunque en la mayoría de los casos solamente habrá formación de dipolos en una pequeña parte de ellas, mientras el resto únicamente contribuirá a la inducción de ese efecto. Así por ejemplo, en el B-Caroteno hay un efecto inductivo de los núcleos bencénicos hacia la doble ligadura central de la cadena alifática, siendo ésta la única que interviene directamente en la adsorción por haber sido activada al verificarse el desplazamiento electrónico; las demás dobles ligaduras intervienen únicamente para inducir dicho efecto.

La presencia de oxígeno y nitrógeno en la molécula de la sustancia adsorbida, aumentará la afinidad de ésta para con el adsorbente, debido a los pares electrónicos no compartidos que estos átomos poseen.

CAPITULO III

MECANISMO DE LA ELUCION

La elución es el proceso inverso a la adsorción. Consiste pues en recuperar por medio de diferentes solventes o mezclas de éstos, las sustancias adsorbidas en el proceso anterior. Si admitimos que al efectuarse la adsorción, se establece una unión entre el compuesto adsorbente y la sustancia adsorbida, será necesario el rompimiento de ese enlace para que la elución se lleve a cabo. Para deshacer la unión, resultará lógico el empleo de solventes altamente polares. El átomo donador de electrones, coordinará su par con el carbón electropositivo y romperá el complejo formado anteriormente entre los dipolos del adsorbente y de la sustancia adsorbida:



En nuestro caso se presenta el problema de dos sustancias adsorbidas, de las que solamente una nos interesa recuperar. Será pues necesario recurrir a ensayos prácticos para determinar la selectividad de algunos solventes orgánicos para los pigmentos y los aceites, para tratar de determinar con cuál de ellos se podrá extraer más cantidad de aceite a la vez que menos de sustancias colorantes.

Los resultados obtenidos en estos ensayos, están especificados en las tablas siguientes:

SELECTIVIDAD DE SÓLVENTES PARA ACIDO OLEICO Y B-CAROTENO

Disolvente	Productos Adsorbidos		Productos Recuperados		%
Cloroformo	Acido Oleico	15 grs.	12.468	grs.	83.1%
	B-Caroteno	10 mgs.	0.0056	„	56 %
Alcohol 96%	Acido Oleico	15 grs.	13.571	grs.	90.4%
	B-Caroteno	10 mgs.	0.0016	„	16 %
Eter etílico	Acido Oleico	15 grs.	13.629	grs.	90.8%
	B-Caroteno	10 mgs.	0.002	„	20 %
Benceno	Acido Oleico	15 grs.	12.328	grs.	82.1%
	B-Caroteno	10 mgs.	0.0047	„	47 %
Eter de petróleo	Acido Oleico	15 grs.	10.621	grs.	78.8%
	B-Caroteno	10 mgs.	0.0038	„	38 %
Tetracloruro de carbono	Acido Oleico	15 grs.	12.783	grs.	85.2%
	B-Caroteno	10 mgs.	0.0056	„	56 %
Acetona	Acido Oleico	15 grs.	13.613	grs.	90.7%
	B-Caroteno	10 mgs.	0.0046	„	46 %
Bencina	Acido Oleico	15 grs.	11.216	grs.	74.7%
	B-Caroteno	10 mgs.	0.0023	„	23 %

SELECCION DE SOLVENTES PARA ACIDO OLEICO Y CLOROFILA

Disolvente	Productos Adsorbidos	Productos Recuperados	%
Cloroformo	Acido oleico 10 g.	8,269 g.	83 %
	Clorofila 10 mg.	0,0049 "	49 %
Alcohol 96%	Acido oleico 10 g.	8,967 g.	90 %
	Clorofila 10 mg.	0,0019 "	19 %
Eter etílico	Acido oleico 10 g.	8,696 g.	87 %
	Clorofila 10 mg.	0,0018 "	18 %
Benceno	Acido oleico 10 g.	8,213 g.	82 %
	Clorofila 10 mg.	0,0039 "	39 %
Eter de petróleo	Acido oleico 10 g.	7,253 g.	73 %
	Clorofila 10 mg.	0,0048 "	48 %
Tetracloruro de carbono	Acido oleico 10 g.	8,266 g.	82 %
	Clorofila 10 mg.	0,0042 "	42 %
Acetona	Acido oleico 10 g.	9,012 g.	90 %
	Clorofila 10 mg.	0,0056 "	56 %
Bencina	Acido oleico 10 g.	7,438 g.	74 %
	Clorofila 10 mg.	0,005 "	50 %

CAPITULO IV

OTROS METODOS PARA RECUPERACION DE ACEITES

Debido el peligro y a la pérdida que significa el empleo de solventes orgánicos volátiles, en el problema que nos ocupa, varios autores han tratado de recuperar estos aceites, por medio de otras sustancias extractoras, tratando de evitar principalmente el peligro de incendio que entraña siempre el uso de estos solventes.

Uno de los trabajos más interesantes a este respecto, es el que presenta Carleton Hills (2) bajo el título "RECUPERACION DE ACEITES DE LAS TIERRAS DE FULLER", en el cual sugiere el empleo de soluciones acuosas alcalinas, como extractoras de aceites.

Según él, se prepara una solución acuosa que contenga 2% de sosa cáustica y 10% de cloruro de sodio; esta solución se calienta a ebullición, y entonces se agrega una cantidad de tierras de Fuller usadas, aproximadamente igual al peso de la solución. La muestra es agitada por medio de aire o vapor de agua, aplicando al mismo tiempo calor suficiente para que haya una ebullición lenta y dejando reposar la mezcla después. A la mezcla se le añade agua previamente calentada alrededor de 70°C para diluir la solución alcalina. Una cantidad de agua equivalente a tres veces el volumen de la mezcla es agregada, tratando de evitar en lo posible la agitación excesiva. Para esto, el agua puede ser bombeada por el fondo, y se hace pasar a través de las tierras de Fuller, arrastrando con esto una mayor o menor cantidad de material oleaginoso. La muestra se deja reposar durante 5 ó 6 horas para permitir que el aceite flote en la superficie. La capa oleaginoso, se separa por decantación o pipeteando.

La proporción de sosa cáustica, (relativa a la cantidad de aceite contenido en las tierras por tratar), debe ser variada de acuerdo con las condiciones de acidez, del aceite que se desea separar. Se usa álcali

suficiente para neutralizar los ácidos grasos libres, pero no tanto como para emulsionar una proporción considerable de glicéridos. Una gran proporción de sosa cáustica, puede originar también una saponificación de los glicéridos, lo que trae consigo una indebida producción de jabón y la formación de una emulsión que no puede ser separada fácilmente. Un 1% ó 2% de sosa es casi siempre suficiente, pero las proporciones deben ser incrementadas o disminuidas de acuerdo con la naturaleza del aceite, la cantidad presente de ácidos grasos, el carácter de las tierras de Fuller y otras varias condiciones. El cloruro de sodio se usa únicamente, para disminuir la tendencia a la formación de emulsiones, y la proporción de éste debe ser cambiada dentro de límites amplios. Carleton Hills, considera estos límites, entre 8% y 15%, y supone que una cantidad mayor o menor de cloruro de sodio, puede acarrear resultados menos efectivos.

Las experiencias llevadas a cabo siguiendo este método, han dado siempre resultados negativos, en cuanto a la cantidad de aceite recuperado se refiere, pero resulta obvio que la extracción se ha verificado aunque en proporción insignificante, ya que únicamente se han encontrado huellas de grasa en el matraz donde el líquido se ha recogido.

Tomando en consideración lo expuesto en los capítulos precedentes, llegaremos a la conclusión de que el carácter polar de la sosa es únicamente suficiente para lograr la extracción de una parte mínima del aceite que contienen las tierras tratadas. Se lograrían mejores resultados usando en lugar del hidróxido, algunas otras sales, como el sulfato de sodio, cuyas asimetrías eléctricas son más notables.

Al igual que Carleton Hills, otros varios autores han tratado de recuperar estos aceites sin emplear para ello solventes orgánicos. Así se han encontrado que se pueden obtener estos aceites, a partir del material adsorbente, por medio de calentamiento en presencia de una sustancia que sea mejor mojada por el aceite que el adsorbente mismo. La cantidad por emplearse de esta sustancia, dependerá de la cantidad y calidad del material adsorbente. Con esto se logrará únicamente, una nueva adsorción del aceite sobre esa sustancia X, y se nos volverá a presentar el problema original.

Igualmente se ha tratado de recuperar el aceite por arrastre con vapor de agua, pero los rendimientos obtenidos son ínfimos, como también resultan insignificantes al intentar recuperarlos mediante ácidos diluidos a temperaturas elevadas.

CAPITULO V

SUMARIO Y CONCLUSIONES

De acuerdo con los resultados prácticos obtenidos en las experiencias realizadas, se llega a la conclusión de que los solventes que más se prestan para el propósito que nos hemos fijado, son: alcohol, éter etílico y acetona. Así pues, la extracción de aceite a partir de tierras de Fuller usadas, se ha realizado única y exclusivamente con estas tres sustancias.

Estas extracciones, se han llevado a cabo en caliente y en frío, con agitación y por medio de extractores Soxhlet. En todos los casos se ha obtenido como producto final, una solución de color amarillo, cuya tonalidad, varía desde el verdoso hasta el oscuro. En todos los ensayos, al tratar de eliminar el solvente, por destilación, la solución se enturbia cuando el calentamiento lleva algunos minutos de efectuarse. Posiblemente se lleve a cabo una saponificación parcial, pues con reposo de algunas horas se logra la separación de dos capas, una superior, flúida de color amarillo anaranjado, constituida principalmente por el solvente empleado, y otra de color más oscuro que varía desde amarillo hasta café rojizo y constituida en su totalidad por el aceite extraído.

La calidad de los aceites obtenidos, varía también según el método que se emplee. La mejor muestra se consiguió trabajando con alcohol de 96° y usando un extractor Soxhlet. Con acetona y éter etílico, se logra extraer por el mismo método, mayor cantidad de aceite, pero a la vez se arrastra una cantidad de materia colorante bastante apreciable, que le comunica al aceite un color oscuro que hace imposible su aprovechamiento industrial, como producto comestible. Trabajando en frío, con agitación y filtración posterior, el porcentaje de aceite obtenido es bastante menor que en el caso anterior, aunque la calidad del mismo no desmerece nada ante el otro.

Otra vez es el alcohol el solvente que da el aceite menos coloreado, pero también en menor cantidad. La extracción calentando a reflujo es una repetición de los casos anteriores y el rendimiento logrado es un término medio entre los dos.

Aumentando la polaridad de los solventes, por dilución con agua, mejoran los rendimientos, hasta cierto límite, pero la calidad del aceite es cada vez peor, a medida que dicha polaridad se va aumentando. Esto no es más que una consecuencia lógica de lo expuesto en el capítulo anterior, ya que al aumentar el carácter polar del eluyente, su poder de extracción será mayor, y por lo tanto se recuperará una mayor cantidad tanto de aceite como de colorantes, con la consiguiente impurificación de aquél.

En atención a lo expuesto, llegamos a la conclusión, de que únicamente trabajando con solventes orgánicos es posible una recuperación aceptable de los aceites adsorbidos por los agentes blanqueadores y de éstos, el alcohol etílico absoluto es con el que mejor calidad de aceite se obtiene, aunque el rendimiento con él logrado no sea total. El empleo de acetona y éter etílico en escala industrial, traería consigo una pérdida considerable de éstos debido a la extraordinaria volatilidad que presentan.

BIBLIOGRAFIA

1. AVERY A. MORTON. *Técnicas de Trabajo en el Laboratorio de Química Orgánica*. Marín, Barcelona. 1947.
2. CARLETON HILLS. *Recovering Oils From Spent Fuller's Earths*?. Pat. U. S. A. 1228035.
3. GOODMAN L. y GILMAN A. *The Pharmacological Basis of Therapeutics*. Mac Millan Co. New York. p. 1413. II. 1945.
4. GRACIÁN J. VIOQUE A. *Separación de Ácidos Grasos Superiores por Adsorción Selectiva*. Anales de Física y Química. V. 418 p. 109-122. 1947.
5. HAROLD H. STRAIN. *Chromatographic Adsorption Analysis* Interscience Publishers, Inc. New York. p. 1. 1945.
6. HILL and KELLEY. *Organic Chemistry*. The Blakiston Co. Philadelphia. p. 17. 1943.
7. KARRER P. *Tratado de Química Orgánica*. Manuel Marín, Barcelona. p. 230. 380-384. 1943.
8. MADRAZO G. MANUEL. *Interpretación Electrónica de la Adsorción Cromatográfica*. No publicado. 1949.
9. MANTELL C. L. *Adsorption*. McGraw-Hill Book Co. Inc. New York. p. 52. 1945.
10. MELLOR. BURROW et MORRIS. *Nature*. Masson et Cie. París p. 141. 1938.
11. MENIER P. VINET A. *Chromatographie et Mesomerie*. Masson et Cie. París. p. 49-68. 1947.