

- **Obtención de una Fracción de Glicéridos, a Partir de Aceite de Algodón, para Uso en la Industria Curtidora.**

**T E S I S**

Que para obtener el título de:  
**INGENIERO QUIMICO**  
p r e s e n t a :  
**CARLOS MARTINEZ GRACIDAS**





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.

Victor Manuel Martínez  
Guadalupe Gracidas de Martínez  
cuyos sacrificios hicieron posible mi  
formación profesional.

A mis hermanos.

Con mi agradecimiento al Sr. Ing Eli Cami por  
su desinteresada ayuda en la realización  
de este trabajo.

A María Hilda.

# I N D I C E .

---

	Página
<b>C A P I T U L O I.-</b>	
INTRODUCCION.....	1
<b>C A P I T U L O II.-</b>	
COMPOSICION Y PROPIEDADES DEL --- ACEITE DE ALGODON.....	3
Composición.....	3
Propiedades Químicas.....	9
Propiedades Físicas.....	12
<b>C A P I T U L O III.-</b>	
PARTE EXPERIMENTAL.....	22
Refinación del aceite crudo.....	25
Métodos.....	28
Separación de las fracciones.....	29
<b>C A P I T U L O IV.-</b>	
ESTUDIO COMPARATIVO ENTRE LAS --- FRACCIONES OBTENIDAS Y LOS ACEITES SUSTITUIBLES.....	46
<b>C A P I T U L O V.-</b>	
SELECCION DE EQUIPO Y ESTUDIO ECO- NOMICO.....	52
<b>C A P I T U L O VI.-</b>	
CONCLUSIONES.....	58
<b>C A P I T U L O VII.-</b>	
BIBLIOGRAFIA.....	61

## I N T R O D U C C I O N .

La importancia que tiene para México el algodón dentro de la economía del país es razón suficiente para que se haya seleccionado uno de los productos derivados de su cultivo. Por otra parte la aparente escasez de grasas que se aduce siempre que de ellas se trata, motiva también el que exista la preocupación de resolver esa situación sobre la base de ir eliminando las importaciones hasta donde técnica y económicamente sea posible.

Ya que el tratar del aspecto general del algodón está fuera del campo propio de este trabajo, se orientará hacia el aceite, aún cuando por la amplitud del tema se restringirá a una sola posibilidad de aplicación, la de la utilización técnica y racional de esta materia prima a una industria específica como es la industria de curtiduría.

Independientemente de que la intención es tratar el tema indicado, queda abierto el campo para que se produzcan tantos trabajos o investigaciones como sean necesarios, para ir liberando la presión que en relación a grasas existe y la dependencia de la industria mexicana a mercados internacionales conforme los resultados de esos estudios en frutos, abriendo a un tiempo fuentes de trabajo y coadyuvando a la integración indus-

trial de México.

No siendo el aceite de algodón específicamente un aceite usado en esta industria por presentar limitaciones técnicas, además de económicas, a primera vista parecería un poco ilógico tratar de profundizar en él.

Sin embargo se ha preferido pasar por alto las actuales limitaciones técnicas y buscar aquellos medios que puedan permitir su aplicación o la aplicación de fracciones del mismo, siempre y cuando puedan lograrse, siguiendo técnicas normales y económicamente costeables para productos que deben intervenir en una industria que desde hace algunos años en México se encuentra en un desequilibrio económico y que por lo mismo requiere productos a precios mínimos, aunque sus exigencias de calidad sobrepasan las que otras industrias pueden aceptar, excepto la alimenticia, debido a lo muy particular y lleno de tropiezos que es la manufactura de pieles.

El engrase de las pieles con el aceite adecuado tiene por finalidad el mantener la individualidad de las fibras y su lubricación lo que da por resultado el aumento de la resistencia a la flexión y un tacto suave del cuero seco.

Así en la industria curtidora pueden emplearse prácticamente todos los aceites con las limitaciones de aplicación y de costo.

Los aceites más comúnmente usados son los de bacalao, los de pescado, los de manitas, los de esperma, etc., y entre los vegetales, el de maíz, el de ricino, el de olivo, el de coco, etc.

Estos materiales grasos se usan también sulfonados o sulfatados o en unión de emulsionantes de diversos tipos. La selección del material por usar dependerá del tipo de piel que se desee obtener y del uso a que se destine.

De antemano se sabe que este trabajo será incompleto y seguramente se encontrarán escollos difíciles o imposibles de vencer, pero quiere ser un intento que permita interesar en este problema a aquellos que con mayor preparación y elementos puedan llevar a buen fin este estudio.



## COMPOSICION Y PROPIEDADES DEL ACEITE DE ALGODON.

El aceite de algodón está constituido fundamentalmente por triglicéridos formados sustancialmente por radicales de ácidos grasos saturados y no saturados con 16 y 18 átomos de carbono. Los radicales no saturados de este aceite presentan como máximo dos dobles ligaduras.

Al considerar su composición y propiedades conviene distinguir dos tipos de aceite:

a).- Crudo, que corresponde al obtenido directamente de la expresión de la semilla.

b).- Refinado, que es el aceite crudo del cual se han eliminado la mayoría de los no glicéridos, generalmente mediante una refinación alcalina a la que puede o no seguir un blanqueado o una desodorización.

Por cuanto a las propiedades físicas y químicas, en este trabajo nos referiremos principalmente al aceite refinado.

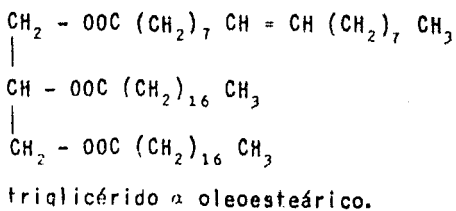
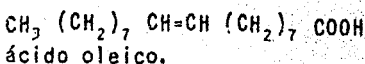
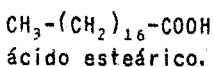
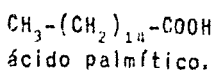
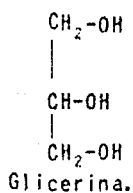
### COMPOSICION.

El aceite de algodón al igual que los demás aceites consiste principalmente de triglicéridos, de ácidos monobásicos alifáticos, conocidos generalmente como ácidos grasos. Siendo estos ácidos grasos de un gra-

vado peso molecular forman la mayor parte de la molécula y por tanto --- constituyen la parte más activa de la misma. Es por ello que las propiedades físicas y químicas de un aceite están determinadas por los ácidos grasos que contienen.

Los ácidos grasos que aparecen en los aceites vegetales tienen un número par de átomos de carbono y difieren entre sí en el largo de la cadena y en el número y posición de las dobles ligaduras.

Las propiedades de un aceite están determinadas principalmente por la forma en que los radicales de los ácidos están agrupados de tres en tres en las moléculas del glicérido. Así la posición intermedia en la molécula se denomina posición  $\beta$  para distinguirla de las dos posiciones extremas o posiciones  $\alpha$ , v. gr.



Junto con los glicéridos el aceite de algodón contiene una cierta proporción de ácidos grasos en forma libre y además menores cantidades de otras sustancias tales como fosfátidos, esteroides, hidrocarburos, etc. Algunas de estas sustancias contribuyen, notablemente para dar el carácter del aceite: otras son en su mayor parte y aún totalmente eliminadas duran

te los procesos de refinación.

Un análisis completo por destilación fraccionada de los ésteres de metilo suplementado por separaciones con sales de plomo, ha dado por resultado un conocimiento general de la composición del aceite de algodón en función de los ácidos grasos que contiene.

#### ACIDOS GRASOS DEL ACEITE DE ALGODON\*.

(Índice de Yodo 105.0 ; Saponificación Equivalente 286.4).

Nombre	Porcentaje en peso.
Mirístico	1.4
Palmítico	23.4
Estéarico	1.1
Araquídico	1.3
Miristoleico	0.1
Palmitoleico	2.0
Oleico	22.9
Linoleico	47.8

\* T.P. Hilditch y L. Maddison, J. Soc. Chem. Ind., 59, 162-168T (1940).

#### GLICERIDOS.

Se ha demostrado por Hilditch y Jones (J. Soc. Chemical Vol. 53 ---- 1934) que el aceite de algodón se apega al principio de "distribución uniforme" con respecto a la forma en que los diferentes radicales ácidos están distribuidos en las moléculas de glicerina. De acuerdo con estos investigadores un aceite que llene las características de la tabla anterior contiene aproximadamente de 35 a 40 % de palmito-oleolinoleinas y más o menos 20 % de palmito-dilinoleinas: de palmitodioleinas solo hay presente una mínima cantidad. De glicéridos formados por 2 ácidos saturados y uno no saturado hay de 13 a 15 % del total y de trisaturados sólo se han encontrado trazas. El 25 a 30 % restante esta formado en su totalidad por oleodilinoleinas.

La composición más probable de acuerdo con estos autores se da a continuación.

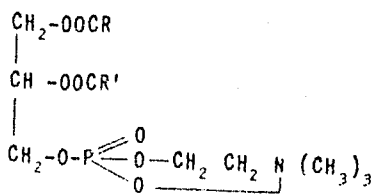
**COMPOSICION PROBABLE DE LOS GLICERIDOS DEL ACEITE DE ALGODON\***

Nombre	Por ciento en peso	Punto de Fusión °C.
Tripalmitina	0.1	50 59
Oleo disaturado	5.9	38 44
Linoleo disaturado	7.3	27 33
Monosaturado oleolinoleina	40.5	0 -2
Monosaturado dilinoleina	17.8	-4 -3
Oleodilinoleina	28.3	-10 -7

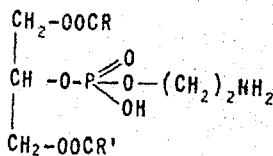
\* T.P. Hilditch y L. Maddison, J. Soc. Chem. Ind., 59, 162-168T (1940).

**FOSFATIDOS.**

Estos compuestos que se hallan casi siempre asociados a las grasas y aceites vegetales o animales, consisten generalmente de glicerina esterificada con ácidos grasos y ácido fosfórico que además está combinado con un componente básico nitrogenado, los más comunes son:



$\alpha$  lecitina



$\beta$  cefalina

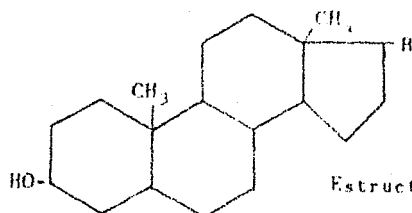
Estos fosfátidos constituyen la mayor parte de la materia no grasa que se elimina del aceite crudo por refinación cáustica o por lavados con agua.

Estos componentes del aceite de algodón no han sido estudiados exhaustivamente a fin de ser totalmente entendida su naturaleza. Las investigaciones se han efectuado haciendo extracciones por solventes tales como el éter, benceno, nafta, alcohol etílico y/o por hidrólisis ácidas o alcalinas.

linas.

## ESTEROLES.

El aceite de algodón contiene hasta 1.5 % de esterolees cuya formula-general es:

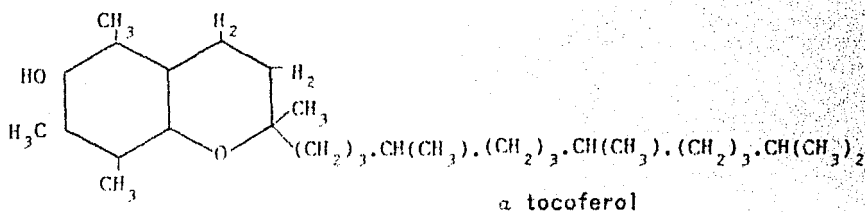


Estructura básica de los esterolees.

Diferenciándose los diversos esterolees por el radical R que aparece en la fórmula. A los esterolees característicos de los aceites vegetales se les ha dado el nombre comun de fitosterolees.

## TOCOFEROLES.

Son compuestos heterocíclicos de elevado peso molecular y se hallan presentes en todos los aceites vegetales. Se han encontrado e identificado 4 diferentes tocoferolees a los que se ha denominado  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ .



$\alpha$  tocoferol

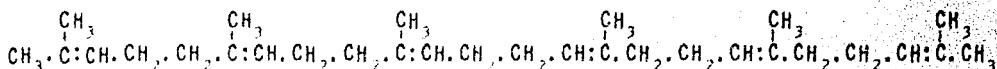
Los tocoferolees son poderosos antioxidantes y ayudan principalmente a dar la gran estabilidad de los aceites vegetales en comparación con la de los aceites animales de insaturación equivalente.

Los análisis de aceites de algodón indican que en el aceite crudo -- existe un 0.10 a 0.14 f de tocoferolees y de 0.08 a 0.12 % en el aceite rg

finado.

#### HIDROCARBUROS.

De acuerdo con Kaufmann el contenido total de hidratos de carbono es aproximadamente de 0.25 % y probablemente no sea afectado por los procesos de refinación. De los hidrocarburos el que se halla en mayor proporción es el escualeno que está formado por seis grupos isopreno, siendo su fórmula:



#### PIGMENTOS.

El color del aceite de algodón está dado en parte por pigmentos del tipo del "rossypol" y por sustancias de composición química desconocida, algunas de las cuales son probablemente productos de oxidación o polimerización del "rossypol".

#### COLOR.

El aceite de algodón tiene generalmente un color rojo profundo pero puede variar desde un tono ámbar hasta casi negro. Al igual que la pérdida de aceite durante la refinación, el color se ha relacionado con el contenido de ácidos grasos libres los que al ser eliminados por la refinación cáustica bajan el color del aceite.

La siguiente ecuación representa la relación entre el color en unidades rojas Lovibond y el porcentaje de ácidos grasos libres.

$$\text{color} = 4.0 + 1.1 \times \% \text{ A.G.L.}$$

en que A.G.L. es el porcentaje de ácidos grasos libres y se aplica esencialmente a los aceites de color muy oscuro.

La mayor parte del color en un buen aceite refinado puede ser eliminado por blanqueado con tierra fuller o usando tierra fuller y carbón activado. La hidrogenación controlada y la desodorización del aceite disminuyen también el color.

#### ACIDOS GRASOS LIBRES.

El contenido de ácidos libres está condicionado esencialmente por el

clima durante la época de recolección de la semilla. Normalmente el --- aceite producido contiene menos de 1 % de ácidos libres, sin embargo si - la semilla está húmeda ya sea en el campo o en los lugares de almacena--- miento el aceite sufre una rápida hidrólisis y puede llegar a tener hasta 15 a 25 % de ácidos grasos libres.

#### PERDIDA POR REFINACION.

Se refiere específicamente a la cantidad de aceite perdido durante - los procesos de refinación debido esencialmente a la eliminación de áci--- dos libres, fosfátidos y otros materiales. El cálculo de esta pérdida a partir del análisis primario del aceite nunca da resultados reales debido a la pérdida por saponificación y emulsificación de una cierta cantidad - de aceite neutro.

Sin embargo por observaciones hechas en diferentes muestras se ha -- llegado a encontrar una relación entre el contenido de ácidos grasos li--- bres y ésta pérdida. La siguiente ecuación fué propuesta por Royce y K<sub>l</sub> bler en 1934.

$$\% \text{ pérdida} = 4.25 + 2.3 \times \text{A.G.L.}$$

Entre los otros componentes del aceite aparte de los ya mencionados- hay sustancias resinosas y mucilaginosas que no han sido identificadas.

#### PROPIEDADES QUIMICAS .

##### INDICES DE YODO Y TIOCIANOGENO.

El aceite de algodón al igual que otros aceites de semillas varía en su índice de insaturación de acuerdo con la latitud en que se cultiva, en contrándose los aceites más insaturados en las regiones norte. Se puede decir que éste valor del índice de yodo varía entre 100 y 112.

Como ejemplos podemos dar los siguientes valores para diferentes --- aceites: Sudán Africano 101.8; Brasil 105.5; China 104.7; Rusia 104.2; In--- dia 105.4; México 110.57; EE. UU. 108.

El índice de tiocianógeno da un medio muy aproximado para estimar la composición del aceite o de sus ácidos grasos. Este índice, para el --- aceite de algodón, de acuerdo con los métodos de la A.O.C.S. varía entre 50 y 72 y puede decirse que el valor promedio es 65. Los valores correspondientes para los ácidos grasos mezclados son de 53 a 75 y como promedio 58.

#### INDICE DE SAPONIFICACION.

Es el número de mg. de KOH que saponifican un gramo de aceite y es -- por lo tanto una medida del peso molecular medio de los glicéridos del -- aceite. Los valores medios de este índice para el aceite de algodón varían entre 190 y 198.

#### INDICES DE ACETILO E HIDROXILO.

Estos índices constituyen una medida de los radicales hidroxilos li bres presentes en el aceite. El índice de acetilo es el número de mg. de KOH necesarios para neutralizar el ácido acético obtenido por la saponifi cación de un gramo de aceite acetilado. El índice de hidroxilo se defi ne como el número de miligramos de potasa equivalente al contenido de hi droxilos en una muestra de un gramo. Generalmente éste índice varía de 8 a 14 aunque se han encontrado valores mayores.

#### ACIDOS GRASOS VOLATILES.

Los índices de Richert-Meissl y de Polenske se determinan por prue-- bas empíricas que dan valores relativos a la cantidad de ácidos grasos de bajo peso molecular en el aceite. El índice de Reichert-Meissl se refie re principalmente a los ácidos volátiles solubles en agua (principalmente butírico y caproico). El índice de Polenske se refiere a los ácidos vo látiles insolubles en agua (caprílico y cáprico). Los valores encontra dos en el aceite de algodón varían para el índice de RM de 0.4 a 0.9 y pa ra el de Polenske de 0.2 a 0.7.

#### CONTENIDO DE ACEITE NEUTRO.

Una aproximación al valor del contenido de aceite neutro exento de-



ácidos grasos libres, fosfátidos y otros materiales que reaccionan con un álcali, está dado por el método Wesson y modificado por Jamieson.

Si en la ecuación propuesta por estos autores:

$$N = 100 - (F + I)$$

N es el porcentaje de aceite neutro: F el porcentaje de ácidos grasos libres y I el porcentaje de impurezas reactivas que no sean ácidos grasos, el valor de I variará de 0.6 a 2.4 (1.7 valor promedio).

La diferencia entre 100 y el porciento de aceite neutro se le denomina "Pérdida Wesson".

#### CONTENIDO DE GLICERINA.

La cantidad de glicerina producida por la hidrólisis del aceite refinado, varía de 10.4 a 11.0 % del peso de aceite. En un aceite neutro el contenido de glicerina en por ciento es teóricamente igual a 0.0547 veces el índice de saponificación.

#### MATERIA INSAPONIFICABLE.

La materia insaponificable se determina por los métodos usuales e incluye esteroides, hidrocarburos, tocoferoles y todas las demás sustancias que después del tratamiento con potasa alcohólica, son insolubles en agua y solubles en éter o nafta.

En aceites de buena calidad la materia insaponificable varía de 0.5- a 0.7 %. En aceites crudos es ligeramente mayor así como es un poco menor en los aceites desodorizados debido a que la refinación alcalina y la alta temperatura tienden a eliminar los esteroides.

#### PRUEBA DE HALPHEN Y OTRAS PRUEBAS DE COLOR.

Esta prueba da un método sencillo y seguro para determinar la presencia de aceite de algodón. Con esta prueba se puede determinar 0.25 % o menos de éste aceite en mezcla con otros y el método se basa en la presencia de sustancias cromogénicas en el aceite características del algodón y

otras plantas de la misma especie botánica.

Otras pruebas que se hacen al aceite son la prueba de conservación - y el índice de Maumené.

La primera consiste en medir el tiempo que se conserva un aceite calentado a  $97.7^{\circ}\text{C}$  (método Swift) sin dar muestras de rancidez (olor). Un buen aceite durará de 10 a 12 horas. Para el método Schaal el aceite se calienta en estufa a  $52.8^{\circ}\text{C}$  y su tiempo de conservación es de 10 a 12 --- días.

El índice de Maumené es la elevación de temperatura que sufre un --- aceite al ser mezclado con ácido sulfúrico concentrado. Para el aceite de algodón se han reportado valores entre  $75$  y  $90^{\circ}\text{C}$ .

## PROPIEDADES FISICAS .

### ESTRUCTURA FISICA DEL ACEITE LIQUIDO.

No se sabe hasta que punto las moléculas de aceite en estado líquido tienden a agruparse por pares o en otros tipos de agregados: sin embargo es muy probable que haya un cierto grado de agrupamiento molecular ya que la asociación es muy común en los compuestos de cadenas largas.

El aceite de algodón que ha sido enfriado y parcialmente solidificado y que se le deja licuar a la temperatura ambiente, no se sobreenfriará en la misma forma que un aceite previamente calentado, pero sí depositará cristales con relativa facilidad al ser nuevamente enfriado. Esto demuestra la existencia en el aceite de "agregados moleculares" que sirven como núcleos cristalinos y que sólo son destruidos por calentamiento excesivo arriba de su punto de fusión.

### SOLUBILIDAD Y MISCIBILIDAD.

A temperaturas ordinarias el aceite de algodón es miscible en todas proporciones con la mayoría de los solventes orgánicos, sin embargo es inmiscible en algunos solventes por ejemplo en el furfural, y a baja temperatura se vuelve inmiscible en ciertas proporciones con algunos solventes

polares tales como la acetona y el acetato de metilo.

A la temperatura del hielo seco ( $-78^{\circ}\text{C}$ ), el aceite se vuelve difícilmente soluble en solventes orgánicos.

La solubilidad del aceite neutro en agua es muy baja: Parsons y Holmberg la determinaron aproximadamente: a  $0^{\circ}\text{C}$ , 0.074 %; a  $10^{\circ}\text{C}$ , 0.090 %; a  $15.6^{\circ}\text{C}$ , 0.106 %; a  $21.1^{\circ}\text{C}$ , 0.121 % y a  $32^{\circ}\text{C}$ , 0.138 %.

El aceite de algodón y otros aceites fácilmente disuelven de 4 a 10% de su propio volumen de aire y otros gases. Según Ostwald el coeficiente de solubilidad del hidrógeno en aceite crudo o hidrogenado, aumenta de 0.0453 a  $30.5^{\circ}\text{C}$  hasta 0.1024 a  $147.8^{\circ}\text{C}$ . En el mismo incremento de temperatura, el coeficiente del nitrógeno aumenta de 0.0711 a 0.1183. Para otros gases se tienen los siguientes datos: monóxido de carbono 0.120 a  $-78.2^{\circ}\text{C}$ ; oxígeno 0.1450 a  $57^{\circ}\text{C}$ ; dióxido de carbono 0.920 a  $64.3^{\circ}\text{C}$ .

#### CALOR DE COMBUSTION.

El calor de combustión del aceite de algodón sea crudo o hidrogenado es muy cercano al de otros aceites de semejante peso molecular y puede tomarse como 9500 cal/g.

#### CALOR ESPECIFICO.

Los datos obtenidos por Oliver y sus colaboradores para aceite líquido y sólido, entendiéndose por sólido el aceite totalmente libre de líquido y que por tanto no incluye el calor de fusión, son los siguientes para muestras de aceite refinado y de aceite hidrogenado:

refinado líquido	$19.3^{\circ}\text{C}$	0.475 cal/g.
refinado sólido	$-95.7^{\circ}\text{C}$	0.275 cal/g.
hidrogenado líquido	$43.4^{\circ}\text{C}$	0.499 cal/g.
hidrogenado sólido	$-75.9^{\circ}\text{C}$	0.288 cal/g.

#### CALOR DE FUSION.

Los siguientes datos fueron obtenidos por Oliver y otros investigadores para los calores de fusión de la forma polimórfica con mayor punto-

de fusión expresados en calorías por gramo.

Aceite refinado	20.6
Parcialmente hidrogenado	27.4
casi totalmente hidrogenado	44.3

#### CONDUCTIVIDAD TERMICA.

Aún cuando no se ha estudiado para el aceite de algodón, Davis lo hizo para el aceite de olivo y sus datos se aplican con un error aceptable al aceite de algodón. El valor dado es de:

$$0.00040 \frac{\text{cal}}{\text{seg} \times \text{cm}^2 \times ^\circ\text{C} \times \text{cm}} \text{ a } 130^\circ\text{C}.$$

#### PRESION DE VAPOR.

De los datos obtenidos por Bailey durante la desodorización con vapor a alta temperatura, la presión de vapor del aceite neutro se estima en 0.04 mm. de mercurio a 250°C.

#### PUNTOS DE "HUMEO", INFLAMACION Y "FLASH POINT".

Estos tres valores dependen en gran parte del contenido de ácidos grasos libres: así, un aceite con un contenido de ácidos grasos libres de 0.01 a 0.03 % tendrá punto de "humeo" de 221 a 232°C; punto de inflamación de 357 a 353°C y "flash point" (punto de inflamación en presencia de una flama) de 324 a 330°C.

#### INDICE DE REFRACCION.

El índice de refracción de una muestra normal con índice de yodo de 108 es de 1.4724 a 20°C.; 1.4548 a 40°C. y 1.4572 a 50°C. Una variación de 1°C es suficiente para dar una diferencia en el índice de refracción de 0.00038.

La hidrogenación del aceite baja el índice de refracción. Ordinariamente se puede conocer el índice de yodo a partir del índice de refracción con una diferencia de 2 a 3 unidades.

#### POLIMORFISMO.

Ya al referirnos a la estructura física del aceite líquido se plan--

teó la probable existencia de agregados moleculares y ciertas propiedades que quedan manifiestas por la existencia de estos agregados, que afectan especialmente a los puntos de fusión aparentes.

En la observación de estos puntos de fusión se encontró que para un mismo glicérido existían diferentes valores.

Esto condujo a asociar estas variaciones con formas particulares del trioléico observado, lo que supone la existencia de formas polimórficas comunes a los compuestos de cadenas largas (polimorfismo). Así Dufy en 1853 encontró para la triestearina de la grasa de borrego cuando me nos tres puntos de fusión, sugiriendo entonces la posibilidad de la existencia de isómeros. Posteriormente Guth observó que si la triestearina fundida era enfriada rápidamente y a continuación calentada en un capilar, fundía a  $55^{\circ}\text{C}$ : volviendo a solidificar y a fundir, la temperatura de fusión era de  $71.5^{\circ}\text{C}$ . Si la muestra congelada se dejaba reposar por algún tiempo a temperatura ordinaria, se transformaba en una forma estable con alto punto de fusión.

Smits y Bokhorst sugirieron que para cada punto de fusión existía una modificación cristalina y que cuando el líquido se mantenía a una temperatura entre los dos puntos de fusión, la forma estable cristalizaba lentamente.

Estos resultados fueron confirmados por Nicolet quien precisó que la forma estable podía ser obtenida directamente "sembrando" núcleos cristalinos de la misma forma estable: no obstante que la forma inestable siempre aparecía por debajo de  $55^{\circ}\text{C}$ .

Grun y Schacht observaron que los trioléicos simétricos 2 lauro - 1,3 diestearina, 2-miristo 1,3 dilaurina y otros, existen en una forma de bajo punto de fusión y en una forma estable de alto punto de fusión, y que la modificación estable puede obtenerse rápidamente por inoculación. Además observaron que la transición es monotrópica puesto que la forma estable no regresa a la forma inestable por enfriamiento.

Por otra parte dejaron establecido Le Chatelier y Cavaignac que el

el calentamiento y enfriamiento de un triglicérido puede ser llevado a cabo lentamente, los puntos de fusión y de congelación son prácticamente idénticos, observación que puede determinar el que tales procedimientos permitan la transición a la forma estable.

A pesar de lo indicado por Duffy, se ha considerado durante muchos años que los triglicéridos existen únicamente en dos formas, la de bajo punto de fusión, inestable por haber sido obtenida por un enfriamiento rápido y la de punto de fusión alto debida ya sea a la transformación de la forma inestable a una forma estable o por solidificación directa a temperaturas superiores que las correspondientes a las obtenidas en el enfriamiento rápido.

Debido a la apariencia "vidriosa" de las formas con bajo punto de fusión, han sido descritas por Jaeger como líquidos cristalinos.

Bömer consideró a las formas con alto punto de fusión como la verdadera fase cristalina, ya que siempre se obtiene de la cristalización en solventes de los triglicéridos. Este punto de vista sin embargo se volvió insostenible por las observaciones de Othmer que encontró que la trimiristina y tristearina presentan, no dos sino tres formas polimórficas.

Clarkson y Malkin en 1934, por medio de rayos X y de las propiedades térmicas para los triglicéridos simples, proporcionaron datos suficientes que han servido para relacionar la información existente y formular las bases que han determinado los puntos de vista actuales sobre la estructura de los triglicéridos.

Las tres formas polimórficas que asumen los triglicéridos simples, son motivadas por los ángulos de inclinación de las cadenas hidrocarbonadas con respecto a los planos terminales.

Como en el caso de otros compuestos de cadena larga, los espacios cristalinos largos de las formas inclinadas dependen del número de átomos de carbono y del ángulo de inclinación, y sus propiedades físicas tales como el punto de fusión, forman series alternantes. Las propiedades físicas de las formas verticales por el contrario no son alternantes.

Los puntos de fusión y los espacios cristalinos largos de las formas polimórficas de algunos triglicéridos simples de ácidos saturados y de algunos con ácidos no saturados, aparecen a continuación.

**PUNTOS DE FUSION Y ESPACIOS CRISTALINOS LARGOS DE ALGUNOS TRIGLICERIDOS SIMPLES\*.**

Nombre	Punto de Fusión °C			Distancia In. o ter Cristalina A.	
	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\beta$	$\alpha$
Tricaprina	31.5	18.0	-15	25.8	....
Trilaurina	45.4	35.0	15	31.2	35.5
Trimiristina	57.0	45.5	32	35.8	41.2
Tripalmitina	65.5	56.0	45	40.5	45.5
Triestearina	71.5	55.0	54.5	45	50.5
Trioleina	4.9	-12	-32	....	....
Trilinoleina	-12.9	-42	....	....	....
Trilinolenina	-23				

\* Clarkson y Malkin, J. Chem. Soc., 666 (1934).

Cuando los puntos de fusión de estas formas se grafican contra el número de átomos de carbono, los de las formas  $\alpha$  y  $\gamma$ , dan curvas suaves y las correspondientes a la forma  $\beta$  dan puntos alternados.

Las tres formas de triglicéridos simples aparentemente se resuelven en la forma estable de alto punto de fusión  $\beta$ .

Debido a la existencia de nomenclaturas diferentes usadas por diversos autores, se ha hecho necesario el definir una nomenclatura que elimine los trastornos que se han presentado. Actualmente las formas polimórficas se definen como sigue:

Forma  $\alpha$ , que corresponde a la de menor punto de fusión inestable.

Forma  $\beta$ , que corresponde a una fase intermedia.

Forma  $\beta$ , que corresponde a la fase más estable con más alto -- punto de fusión.

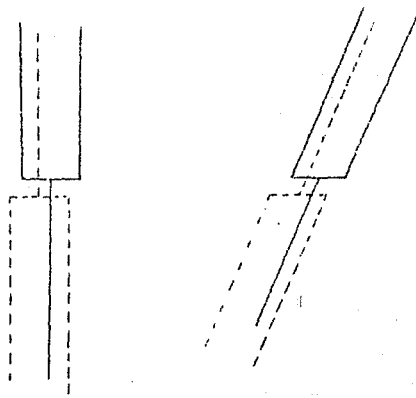
La forma  $\alpha$  se obtiene por enfriamiento moderadamente rápido del tri glicérido puesto que las formas con mayor punto de fusión permiten un sobre enfriamiento.

La forma  $\beta'$  se obtiene generalmente por transformación de la forma  $\alpha$ ; sin embargo, en ocasiones, su transformación a la forma  $\beta$  es extraordinariamente rápida.

La forma  $\beta$  se obtiene ya sea por la transformación de la forma  $\beta'$  o por cristalización en solventes.

Los datos obtenidos por Clarkson y Malkin por medio de rayos X permiten conocer las estructuras cristalinas de las varias formas polimórficas. Puesto que los espacios largos muestran una longitud doble que la correspondiente a una sola molécula, Clarkson y Malkin han postulado una estructura para los glicéridos denominada "estructura de diapasón". La forma  $\alpha$  está constituida por cadenas verticales y la forma  $\beta$  por cadenas inclinadas a un ángulo de  $55^\circ$ .

Las cadenas de la forma  $\alpha$  están libres para rotar alrededor de su -- eje dentro de ciertos límites a diferencia de la forma  $\beta$  cuyas cadenas -- son fijas a un ángulo definido.



Forma  $\alpha$

Forma  $\beta$



Debe tenerse especial cuidado al establecer las constantes físicas de las formas polimórficas con puntos de fusión bajos e intermedios puesto que, como ya se dijo, el paso de una forma inestable a una estable es normalmente muy rápido.

Clarkson y Malkin han establecido que la separación de los sólidos de un glicérido fundido depende de la temperatura inicial del líquido, de la velocidad de enfriamiento y de la longitud de las cadenas ácidas.

La forma  $\alpha$  generalmente separa primero, aunque una velocidad de enfriamiento muy baja puede dar por resultado el paso directo a la forma  $\beta$ .

El punto de fusión de la forma  $\alpha$ , generalmente se obtiene por un enfriamiento rápido de la muestra en un tubo capilar que se sumerge de inmediato en un baño a la temperatura a la que apenas funde y se solidifica: ésta temperatura se determina después de varias pruebas.

El punto de fusión de la forma  $\beta$  se obtiene por el mismo procedimiento.

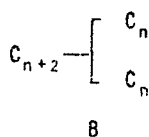
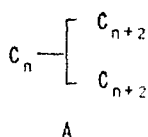
El punto de fusión de la forma  $\beta$  se determina por el método usual. Es muy importante que se empleen muestras muy pequeñas (0.75 a 1g.) puesto que de otro modo los cambios de fases encubren los verdaderos puntos de fusión.

Las curvas de calentamiento de muestras cristalizadas en la forma  $\alpha$ , muestran dos pasos diferentes, donde el primero indica el paso de  $\alpha \rightarrow$  líquido, completado por la transformación  $\alpha \rightarrow \beta^1 \rightarrow \beta$ , en que el último es el punto de fusión de la forma  $\beta$ . Si las muestras se mantienen por una hora arriba del punto de fusión de  $\alpha$ , el primer paso es menos pronunciado y después de mantener tres horas, solamente se observa el segundo que representa el punto de fusión de la forma  $\beta$ . Todo el desarrollo anterior se refiere a tri-glicéridos simples. Por lo que respecta a mezclas binarias Ravich y Vol'nova han realizado estudios recientes, sin embargo se ha publicado muy poco sobre el problema. Efremov establece que las mezclas de varios glicéridos muestran el polimorfismo característico de sus

componentes.

En lo que se refiere a las mezclas de triglicéridos que se presentan en aceites naturales, las investigaciones realizadas no han dado resultados concluyentes, aún cuando parece ser que la mutación de una forma polimórfica a otra es más rápida que en los triglicéridos simples (Van Roon: Ralston).

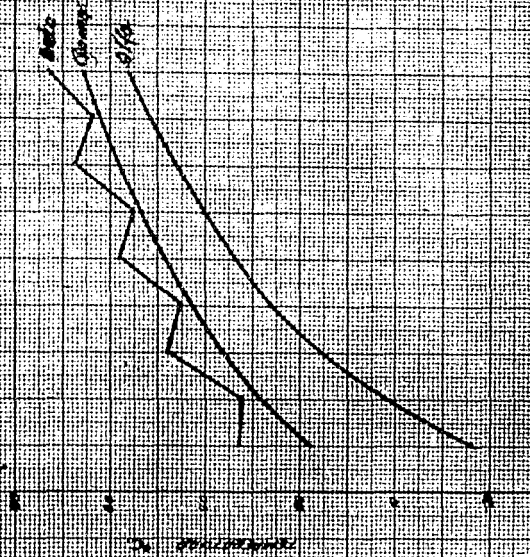
Por otra parte los miembros de la serie simétrica del tipo (A) según las observaciones realizadas solidifican en la forma  $\gamma$  en tanto que las del grupo (B) no solidifican, con la excepción de la 2-estearodipalmitina: las que no solidifican toman la forma  $\alpha$ .



De acuerdo con Ralston, en triglicéridos que contienen radicales oleicos en la posición 2 se ha determinado que los espacios cristalinos largos son aproximadamente tres veces los correspondientes a los triglicéridos simples, lo que para este tipo de productos ha hecho pensar en que la estructura de "diapasón" no es aplicable: habiéndose propuesto para estos tipos de glicéridos una forma de acomodamiento longitudinal en que las cadenas no saturadas se hallan alineadas entre sí. Tal estructura puede explicar la diferencia de puntos de fusión que existe entre un triglicérido simple como la triestearina (p. f. 73.0°C) y el 2 oleo - 1,3 diestearina (43.5°C).

Tomando en consideración los diferentes aspectos que se presentan por efecto del polimorfismo en los aceites que son sometidos a bajas temperaturas es que fueron considerados dos métodos generales a seguir en las separaciones por enfriamiento suponiendo que fuese posible lograr con ello fracciones polimórficas cuyas características químicas, físicas y organolépticas puedan ser adecuadas para el propósito enunciado en el título de este trabajo.

VALORES DE RESISTÊNCIA DE KPa PARA O PAVIMENTO DE TRÁFICO ESCOLAR SUSTENTÁVEL



VALORES DE RESISTÊNCIA DE KPa PARA O PAVIMENTO DE TRÁFICO ESCOLAR SUSTENTÁVEL

VALORES DE RESISTÊNCIA DE KPa PARA O PAVIMENTO DE TRÁFICO ESCOLAR SUSTENTÁVEL

## PARTE EXPERIMENTAL.

## MATERIALES.

Antes de pasar a considerar los métodos para obtener las fracciones del aceite de algodón en estudio, daremos una somera explicación de la obtención del aceite crudo, sin entrar en detalles que no son el objeto de este trabajo.

La semilla de algodón sufre algunos tratamientos previos para facilitar la extracción y mejorar la calidad del producto. La primera operación consiste en separar la semilla de toda materia extraña producto de la cosecha que pueda dañar el equipo de tratamiento: tierra, astillas, piedras, trozos de metal, hojas, etc. Generalmente esta limpieza se hace en cribas giratorias inclinadas provistas de imanes o bien en máquinas que combinan un sacudimiento del material para que suelte la materia extraña aunadas a extractores de corriente de aire.

Para la extracción del aceite la semilla sufre un machacamiento hasta dejarla en forma de hojuelas y a fin de facilitar la formación de estas hojuelas, la semilla debe ser humedecida. De datos obtenidos en algunas plantas extractoras se ha llegado a valores más o menos generales, siendo los más comunes los siguientes: espesor de la hojuela 0.03 a --

0.05 cm. y humedad de 5.7 a 6.1%.

Las hojuelas son después sometidas a un cocimiento en tanques especiales con calentamiento a vapor. Pudiendo ser uno sólo operando en forma intermitente o varios que permitan efectuar una operación continua.

Este cocimiento tiene varios fines:

- a).- Romper las celdillas que contiene el aceite.
- b).- Aumentar la fluidez del aceite por aumento de la temperatura.
- c).- Coagular los granos de aleuron.
- d).- Precipitar el material fosfático.
- e).- Bajar el contenido de humedad.
- f).- Eliminar por combinación con el material protéico el "gossypol" que es tóxico.
- g).- Destruir las bacterias.

Esta cocción, se hace manteniendo en la semilla un 11 a 12% de humedad y a temperaturas de 77 a 82°C, que se aumentan progresivamente hasta 100 y 107°C, manteniendo ésta hasta haber bajado la humedad a 5.5-7.5%.

El tiempo de cocimiento es variable de acuerdo con el número de equipos de cocción y de prensas disponibles. Para un equipo con 5 ollas y capacidad para 100 a 150 toneladas diarias, el tiempo varía de 80 a 120 minutos.

La semilla ya cocida, se prepara en tortas para ser usadas en el equipo de expresión. Cada torta tiene forma y dimensiones que son exactamente iguales a los marcos de la prensa y contienen generalmente de 10 a 11 kilos de material cocido.

Una prensa de tipo normal consta de 15 cajas para recibir las tortas previamente formadas en que se usa como medio filtrante lonas hechas de diversos materiales tales como algodón, pelo de camello, pelo de caballo, lana y preferentemente telas hechas con cabellos humanos.

Una vez armadas las prensas, se aplica presión controlada para evitar que el aceite al salir muy aprisa llegue a obstruir las salidas. Esta presión se regula por medio de dos acumuladores de presión hidráulica alimentados por medio de una bomba hidráulica, uno para baja presión (500 psig) y otro para alta presión (5000 psig).

El aceite así obtenido se deposita en tanques de almacenamiento en que se sedimentan sólidos que posteriormente se envían a las prensas para recuperar el aceite que contengan.

El aceite se extrae de los tanques por medio de bombas en que la boca de succión se encuentra flotando sobre la superficie libre del aceite.

Otros métodos de obtención del aceite se indican a continuación:

#### PRENSAS DE CAJAS.

Se usan esencialmente en la expresión de semillas que contengan más de 40% de aceite a fin de evitar que se rieguen las tortas por los lados, evitando así pérdidas de aceite.

#### PRENSAS DE TORNILLO O EXPULSORES.

Tienen la ventaja sobre otros sistemas de requerir menor número de operarios que el sistema hidráulico, tener mayor eficiencia a igualdad de tamaño y además eliminar el uso de telas filtrantes. El aceite obtenido por medio de este equipo no es tóxico por estar libre de "gossypol".

#### EXTRACCION POR SOLVENTES.

Mucho se ha estudiado sobre este asunto pero sin llegar a generalizar un método comercial por la dificultad de obtener aceites de color claro, ya que los solventes tienen la particularidad de extraer tanto el aceite como las materias colorantes.

Se ha encontrado que ciertos solventes extraen más eficazmente el

aceite que otros, así el benceno es más eficiente que la bencina. Se han propuesto mezclas de hidrocarburos y éter: benceno y alcohol; y también -- propano y butano: todos para obtener aceites de color más claro. Por extracción en caliente (78°C) usando 85% en peso de alcohol etílico se ha - obtenido un aceite bastante claro.

## REFINACION DEL ACEITE CRUDO.

El tratamiento que recibe el aceite crudo con un cierto porcentaje de solución de sosa cáustica de concentración variable es conocido como refinación. La sosa se combina con los ácidos grasos libres para formar jabones, extrae los materiales colorantes, coagula o destruye los lípidos y remueve la materia extraña.

Así estos materiales se vuelven insolubles en el aceite y son separados por sedimentación.

Se emplean comercialmente tres procesos de refinación que son:

- A).- Método de tanque abierto, actualmente casi en desuso.
- B).- Método continuo con sosa cáustica.
- C).- Método continuo modificado: se realiza efectuando un tratamiento con solución de Soda Ash seguido de una centrifugación para eliminar los materiales coagulados y a continuación un tratamiento con solución de sosa cáustica seguido de centrifugación para eliminar el color.

Para el método de tanque abierto se usa un tanque cilíndrico vertical dotado de un agitador de velocidad variable, (8 r.p.m. como mínimo y hasta 30 o 35 r.p.m. como máximo) tiene fondo cónico a 45° y el tanque mide ---- aproximadamente 3.3 m. de diámetro y 4.2 de altura, con una capacidad ---- aproximada de 27000 kilos. El tanque tiene serpentines para calentamiento con vapor.

## OPERACION.

Con el tanque cargado se agita a velocidad media, se calienta a 24--27°C y se rocía la solución cáustica al tanque aumentando la velocidad de agitación al máximo durante 15 a 20 minutos para asegurar la mejor dispersión de la solución en el aceite. La operación termina cuando los gránulos de jabón se depositan suficientemente aprisa.

Algunas refineries además lavan el aceite con agua caliente para remover pequeñas cantidades de jabón que hubieran quedado suspendidas en el aceite. A continuación se envía a tanques de almacenamiento o bien a -- otros procesos de refinación como son blaqueado, desodorizado, winterizado, etc.

## METODO CONTINUO CON SOSA.

Requiere sosa de 12 a 22°Bé, usándose mayor cantidad que en el sistema de tanque abierto debido a que el tiempo de contacto es mucho menor -- (aproximadamente 1 minuto).

El aceite crudo es introducido mediante una bomba a través de un -- tanque e inyectando automáticamente una cantidad medida de solución cáustica. De ahí la mezcla pasa a un recipiente en donde recibe una agitación vigorosa durante un minuto y después pasa por un calentador. A 60°C aproximadamente el aceite separa el agua y partículas de jabón que se eliminan en separadores centrifugos. El aceite procesado se envía a tanques de almacenamiento para separar la humedad y partículas de jabón que hubieren quedado.

En algunas refineries este aceite se lava con agua caliente usando -- inicialmente 10% de agua a 82°C y después 5% de agua a 82°C. El agua se separa después de cada lavado.

En el método continuo con soda ash y sosa, se usan soluciones de soda ash de 15 a 20°Bé. La mezcla de aceite y solución se calienta y se --



inyecta a un deshidratador al vacío (27 a 29 pulgadas de vacío). Con -- ello se evapora el agua y se secan los coágulos de jabón formados. Esta mezcla pasa a otro mezclador donde recibe otra adición de solución de soda ash (20°Bé). Las partículas de jabón se rehidratan y se separan por centrifugación.

Este aceite es decolorado con 1 o 2% de solución de sosa cáustica a 20°Bé. La mezcla se calienta a 70°C y se separa por centrifugación. El aceite también se lava con agua caliente y se almacena en tanques.

Como en nuestra práctica operamos con aceite "winterizado" es de interés el dar una idea de este proceso.

La "winterización" se lleva a cabo para eliminar una parte considerable de los glicéridos más saturados, con lo cual el aceite no se enturbia a temperaturas relativamente bajas (aproximadamente 0°C).

Para efectuar la "winterización", se usa un cuarto aislado del exterior equipado con un aparato de refrigeración. Se llenan los tanques -- con aceite exento de humedad a 32 o 35°C. La refrigeración se ajusta de tal modo que una carga de 18000 kilos baje uniformemente hasta 3 o 4°C en tres días.

Para separar este material "esteárico" se usan filtros prensa con -- lonas gruesas. Estos filtros se operan en un lugar que se mantiene a -- 2-3°C. La presión de operación en los filtros es constante y al final -- de la operación se inyecta aire frío para escurrir las tortas formadas.

El material "esteárico" se separa de las lonas a mano y se recoge en tanques donde se funde por calentamiento a vapor, a continuación se bombea a tanques de almacenamiento. Este material se usa comúnmente para "margarinas" o bien se usa como "estearina" en hojuelas.

El aceite "winterizado" debe pasar la prueba del "cold test".

La separación de material esteárico durante la winterización corresponde a un 13 a 16% del aceite refinado.

## MÉTODOS.

A partir del conocimiento de los puntos de fusión y del comportamiento particular de los triglicéridos cuando son sometidos a bajas temperaturas según se vió en el capítulo II surge la posibilidad de separar fracciones de composición y/o propiedades diferentes, de los cuales pueda escogerse una cuando menos, que reúna los requisitos necesarios para ser usada en la industria curtidora, objeto de este trabajo.

Con el fin de asegurar la uniformidad de las propiedades de la materia prima, se partió del aceite de algodón "winterizado" ya que la utilización de aceite crudo supone y presenta una serie de dificultades para su refinación y "winterización", insuperables en operatoria y equipo, debido a las limitaciones propias de este trabajo.

Es necesario recordar además que hay que tener en cuenta que la fracción o fracciones de aplicación en curtiduría, deberá en lo posible presentar un bajo índice de yodo a fin de eliminar efectos de oxidación, etc. indeseables en el cuero terminado.

Tomando en cuenta los valores obtenidos para índices de yodo correspondientes a aceite refinado y a aceite "winterizado" del mismo origen que en este estudio se usaron y que fueron:

Aceite de Algodón Refinado	110.57
Aceite "winterizado"	91.36

Pudo observarse que no obstante que el "winterizado" debe suponerse con un mayor índice de yodo debido a la eliminación de glicéridos saturados, en la realidad por análisis presentó valores aproximadamente 20% menores.

En base a la disminución lograda por este método de enfriamiento o "congelamiento" y tomando en cuenta que otros aceites usados en la industria curtidora se sujetan a procesos similares, a fin de hacerlos útiles o mejorarlos por cuanto a su aplicación o costo, v.gr. aceite de manitas, aceite de esperma, aceite de foca, aceite de ballena, etc., es que se --

pensó en lograr algunas fracciones derivadas del aceite de algodón por el método de enfriamiento.

Tomando en consideración factores que puedan determinar fracciones de propiedades diferentes, según se oriente el enfriamiento iniciándolo lentamente y llevándolo cada vez a temperaturas menores o que se provoque un enfriamiento relativamente rápido y después se eleve la temperatura -- con el fin de lograr en uno u otro caso la separación por filtración a -- presión, es que se dedidieron dos técnicas de operación que se describen -- posteriormente. Los factores a que se hace mención están ligados íntima -- mente al comportamiento particular de los triglicéridos respecto a sus -- sistemas de cristalización.

## SEPARACION DE LAS FRACCIONES.

### EQUIPO EXPERIMENTAL.

El equipo experimental utilizado en este trabajo consistió básicamen -- te en un cilindro metálico provisto de un émbolo perforado y acoplado a -- una prensa de tornillo. Las perforaciones en el émbolo han tenido por -- objeto el permitir la salida de la fracción líquida a la temperatura de -- operación por la parte superior. El cilindro en su parte lateral supe -- rior estaba provisto de una serie de perforaciones que permitieron reco -- ger el material extraído en un colector colocado alrededor del cilindro y provisto de un drén para recoger la muestra.

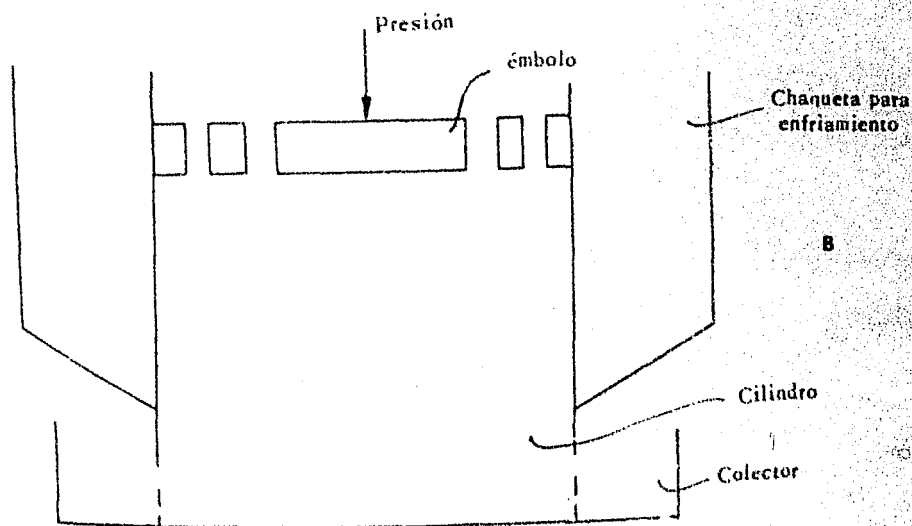
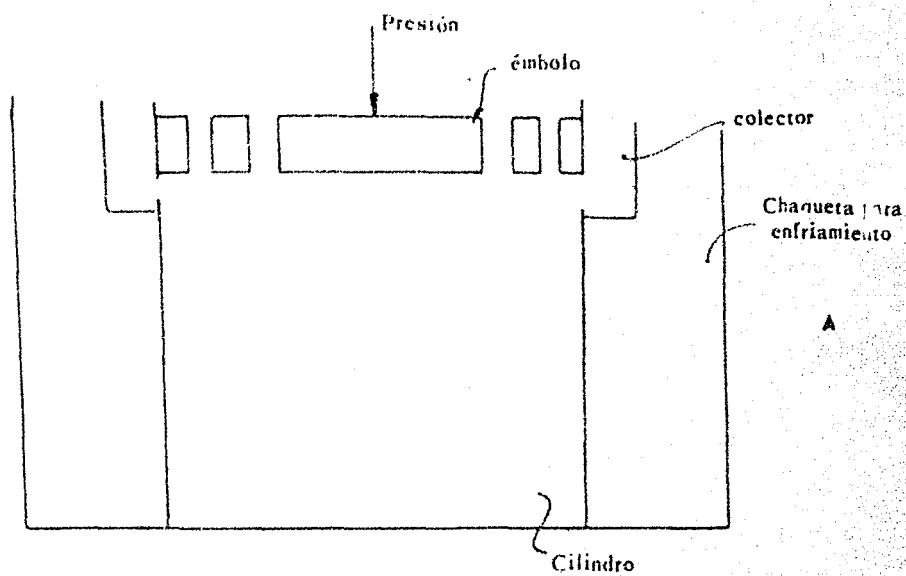
Este equipo se empleó al correr las muestras de lo que llamaremos -- técnica "A". Para usarlo en la técnica "B", el cilindro se modificó, -- perforándolo en la parte lateral inferior, lo que permitió el escurrimien -- to de material tanto por la parte superior del émbolo como por abajo en -- un colector semejante al superior.

Para el control de la temperatura de expresión en ambas técnicas, el cilindro se encontraba provisto de una chaqueta con capacidad para sufi -- ciente cantidad de la mezcla refrigerante usada (mezcla de partes iguales

de hielo finamente picado y sal comun).

Como medio filtrante se usaron bolsas de lona de diferentes tipos.

A continuacion aparecen los croquis de los dos equipos citados.



Croquis de los aparatos empleados para cada técnica de operación.

A fin de tener una idea inicial del comportamiento aparente del material al ser enfriado, se hizo una sencilla experiencia preliminar congelando una muestra de 100 g. en un vaso de precipitados con agitación.

El comportamiento general de la muestra fue el siguiente:

Aspecto inicial: aceite claro, transparente y cristalino a temperatura ambiente. Este aspecto se conservó hasta llegar a 0°C pero con un marcado aumento de la viscosidad.

A la temperatura de -5°C se depositó una capa gruesa, pegada a las paredes del vaso, de una masa consistente de aspecto amarillento blanquecino que se desprendía al agitar "dispersándose" en el resto.

Al continuar el enfriamiento, que se hace notar fue drástico (mezcla refrigerante a -15°C), el aceite presentó un aspecto de vaselina dura pastosa, de apariencia cristalina opalescente siendo su temperatura -10°C.

Esta muestra congelada se dejó calentar lentamente, a temperatura ambiente primero y al sol después, en estas condiciones la muestra no se fundió en un tiempo relativamente largo (aproximadamente 30 min.); el mismo aspecto de vaselina se mantuvo al tratar de calentar con otros medios, por lo que se decidió calentar directamente en una parrilla eléctrica.

A 0°C el aceite estaba fluido con aspecto turbio por lo que se siguió el calentamiento progresivo con agitación manual, lográndose la fusión total a una temperatura aproximada de 50-55°C después de 10 minutos. A las 24 horas permanecía líquida transparente y presentaba un ligero depósito de cristales en el fondo del vaso.

Este comportamiento aparente de la muestra puede ser explicado como el paso de los diferentes triglicéridos, que en el aceite original se hallan formando una solución de continuidad, a la forma cristalina  $\alpha$  debido al rápido enfriamiento en contacto con superficies muy frías; pero debido también al calentamiento a temperaturas comparativamente altas, estas formas  $\alpha$  sufren la mutación  $\alpha \rightarrow \beta^1 \rightarrow \beta$  en que las formas  $\beta$  de las moléculas

tienen un punto de fusión mayor.

En función de esta observación inicial se pensó en dos técnicas de congelación:

Una Técnica "A", que bajara rápidamente, de la temperatura ambiente a la temperatura mínima observada de  $-11^{\circ}\text{C}$  lograda efectivamente y de ahí, por calentamiento controlado, raciondo expresiones a temperaturas prefijadas.

La segunda técnica de operación, Técnica "B", se proyectó en sentido inverso, es decir, iniciando a temperatura ambiente y bajándola lentamente con diversas salmueras en diferentes proporciones, efectuando expresiones a las mismas temperaturas de la técnica anterior, hasta llegar a la temperatura de  $-9^{\circ}\text{C}$ , no habiendo logrado llegar a  $-11^{\circ}\text{C}$  correspondiente a la Técnica "A".

Para simplicidad de expresión se da a continuación un cuadro sinóptico de cada una de las experiencias de operación en términos de las temperaturas de enfriamiento y del aceite junto con las observaciones realizadas. Todas las experiencias se efectuaron usando 700 g. de material.

## TECNICA A (congelación).

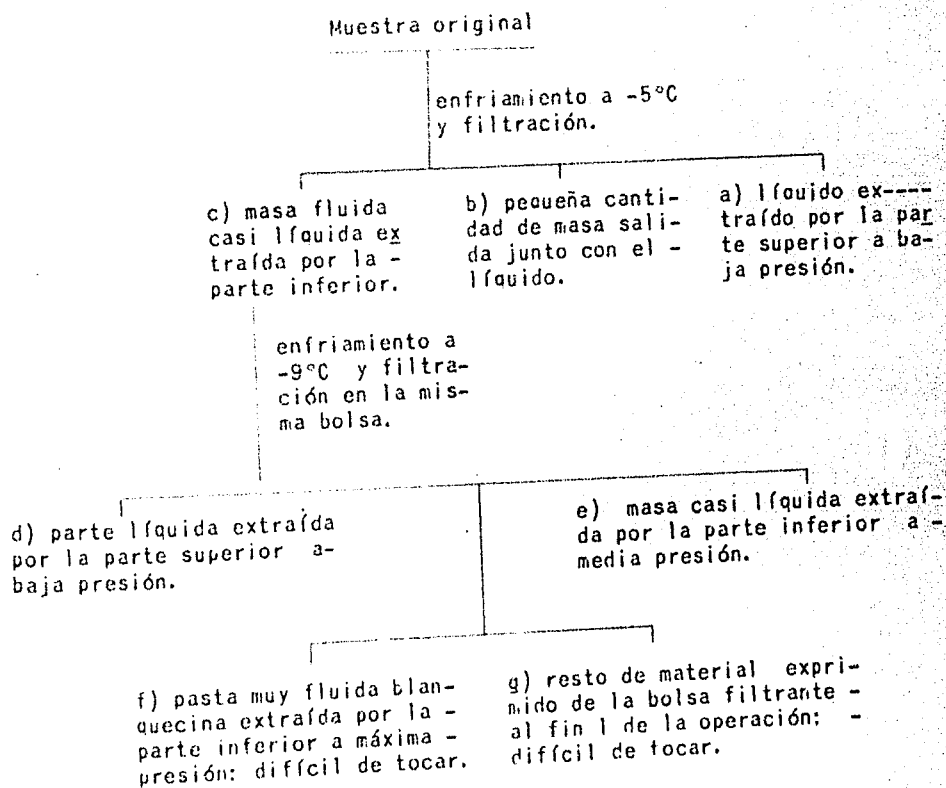
T min.	temp. refriger. °C	temp. aceite °C	Observaciones.
0		23	Aceite claro, transparente, líquido cristalino.
10	-16	-8	Líquido con pasta de apariencia a "vaselina" al fondo y pegada a las paredes: agitación moderada.
20	-16	-10	Pasta "vaselina" casi total de consistencia más dura: agitación moderada.
30	-14	-10	Masa endurecida consistente: agitación difícil.
45	-14	-10	Masa endurecida totalmente: en esta forma se introdujo a la bolsa de lona para iniciar la expresión: temperatura aparente -8°C a -10°C. (expresión)
0	-10	-2°	En estas condiciones se aplicó presión suave con el émbolo y se obtuvo casi inmediatamente un líquido muy fluido transparente en capa de poco espesor sobre el émbolo. Esta capa se gelatinizó aparentemente y solidificó al aire, en aproximadamente 3 minutos presentando apariencia turbia: temperatura aparente de salida -2°C: muestra analizada TA (1).
15	-5	3°	Por aumento de la presión con la prensa, se obtuvo a través del medio filtrante una pasta de consistencia suave, no cristalina, translúcida, que fundió al pasarla al frasco de muestra: temperatura aparente de salida 3°C: muestra analizada TA (2).

Se dice que la temperatura aparente es seguramente falsa, basándose en el hecho que el bulbo del termómetro no está en contacto íntimo con la masa congelada, ya que está demostrado (Nernst, Theoretical Chemistry) que en una cristalización fraccionada los cristales que primero se forman recubren el bulbo del termómetro y por lo tanto la lectura corresponde a la temperatura de esos cristales y no a la de la masa total aunque ésta se encuentre a temperatura menor.



Nota: El total de experiencias efectuadas siguiendo esta técnica -- fue de tres, habiendo obtenido condiciones análogas cuyos resultados de análisis de las muestras formadas se expresan en la hoja correspondiente como TA, TA' y TA".

Para entender el desarrollo de la operación hecha para las muestras corridas en las condiciones de la Técnica "B", es conveniente el dar una idea gráfica de la manipulación seguida:



Con la expresión "difícil de tocar" se expresa una cualidad especial observada en las muestras, relativa a la dificultad para impregnar el papel tipo periódico.

## TECNICA B.

T min.	temp. refrig. °C	temp. aceite °C	Observaciones.
0		23	Aceite claro, transparente, líquido cristalino: se inicia el enfriamiento con agitación constante tanto de aceite como de mezcla refrigerante.
10	0	5	Aceite en las mismas condiciones.
20	-5	0	Apariencia turbia de aspecto gelatinoso, se mantiene la agitación constante. Es de notar la diferencia de aspecto de la masa congelando cuando se mantiene agitación constante con respecto a la Técnica "A".
40	-10	-5	Apariencia turbia gelatinosa marcada: en estas condiciones se lleva a la bolsa para filtrar rápidamente.
50	-10	-5	Obtención por expresión de las fracciones a), b) y c) del diagrama anterior: la fracción b) corresponde a las muestras marcadas TB (1) en el análisis: el líquido c) se congeló a -9°C.
70	-20	-9	Con agitación constante se obtuvo una masa dura blanca opaca muy difícil de mover que se metió a la bolsa para expresión. Se obtuvieron por expresión las fracciones d), e), f) y g) que se ilustran en el diagrama: las muestras e), f) y g) corresponden a las fracciones marcadas TB(2), TB(3) y TB(4) en el análisis.

Al terminar la operación se dejó que la temperatura aumentara por efecto del aire ambiente. La temperatura del material en la bolsa que fue escurrido por expresión manual, fue inicialmente de -3 a 0°C.

Los métodos analíticos empleados en el control de las fracciones obtenidas, se indican a continuación:

a).-- Índice de Yodo por el método Wijs (método oficial de la Association of Official Agricultural Chemists).

b).-- Índice de Tiocianógeno por el método Twitchel (método tentativo de la Association of Official Agricultural Chemists).

a).- METODO OFICIAL PARA LA DETERMINACION DE INDICE DE YODO.

Reactivo de Wijs. Se disuelven 13 g. de yodo resublimado en 1 litro de ácido acético glacial (99.5%) y se pasa cloro lavado y seco hasta que la titulación con solución 0.1N de tiosulfato de sodio sea ligeramente menor del doble. No se use un exceso de cloro y úsese un ligero exceso de yodo. La solución se guarda en frasco ámbar.

Determinación. Se pesa 0.10 g. de aceite y se disuelven en 10 ml. de cloroformo en un frasco Erlenmeyer de 250 ml. Se añaden 10 ml. de reactivo de Wijs y 5 ml. de solución al 2.5% de acetato mercúrico en ácido acético glacial. Después de 5 min. se añaden 5 ml. de solución al 15% de yoduro de potasio y 25 ml. de agua y se deja reposar 30 minutos.

El exceso de yodo se titula con solución 0.1 N de tiosulfato de sodio usando almidón como indicador (2 gotas cuando la solución ha perdido su color amarillento y después hasta que desaparezca el color azul).

b).- METODO TWITCHÉL PARA DETERMINACION DEL INDICE DE TIOCIANOGENO.

Reactivos. Tiocianato de plomo, ácido acético glacial anhidro y bromo.

Preparación. Disolver 250 g. de acetato de plomo c. p.  $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$  en 500 ml. de agua destilada. Disolver igualmente 250 g. de tiocianato de potasio en 500 ml. de agua. Agregar la solución de acetato de plomo a la de tiocianato de potasio lentamente y agitando; filtrar el precipitado de tiocianato de plomo en filtro Buchner y lavar con agua, alcohol y éter; secar el precipitado tanto como sea posible pasando aire a

través. Quitar el precipitado del filtro y secarlo en desecador con -- pentóxido de fósforo durante 8 días. Este tiocianato de plomo deberá -- ser un precipitado verdoso o amarillento blanco, cristalino. Si no -- tiene esta coloración deberá desecharse.

El ácido anhidro se prepara hirviendo a reflujo 2 lts. de ácido acético glacial q. p. con 100 ml. de anhídrido acético. Hervir con baño de aceite durante 3 horas a 135°C y guardar en frasco limpio y seco.

Para preparar 1 litro de solución 0.2 N de tiocianógeno, se suspen-- den 50 g. de tiocianato de plomo en 500 ml. de ácido acético anhidro. . . Disolver 5.1 ml. de bromo q.p. en otros 500 ml. de ácido; para esto usar-- 2 botellas de 2 litros con tapón de vidrio limpios y secos.

Añadir la solución de bromo a la de tiocianato de plomo lentamente y agitando vigorosamente después de cada adición hasta decolorar la solu-- ción. Cuando todo el bromo se ha añadido, se deja sedimentar el precipi-- tado de bromuro de plomo junto con el exceso de tiocianato de plomo; se -- filtra la solución lo más rápido posible con embudo y papel filtro cuanti-- tativo en un frasco Kitasato de 2 lts. lavado y que ha sido secado a --- 105°C durante una hora. Al refiltrar la solución en el segundo frasco-- debe quedar transparente. Guardar en frasco ámbar y en lugar fresco.

Determinación. Se pesan 0.1 a 0.3 g. de aceite en un frasco Erlenmeyer de 125 ml. con tapón de vidrio. Con pipeta se añaden 25 ml. de la -- solución de tiocianógeno y se deja reposar 24 horas en la oscuridad, al -- cabo de las 24 horas, se agrega 1 g. de yoduro de potasio y se agita du-- rante 3 minutos, se añaden 30 ml. de agua y se titula el yodo liberado -- con solución 0.1 N de tiosulfato de sodio usando almidón como indicador.-- Correr una muestra testigo en la misma condiciones. Todo el equipo usa-- do en la preparación de los reactivos y determinaciones, deberá lavarse -- con agua y secar escrupulosamente con alcohol, éter y a la estufa a ---- 105°C durante una hora.

La solución de tiocianógeno no debe exponerse al aire o la luz por -

largo tiempo.

La solución de tiocianógeno no debe ser usada si su descomposición - excede, en el término de 24 horas, de 0.2 ml. de solución de tiosulfato - de sodio 0.1 N en la valoración de 25 ml. de ella.

A partir de estos dos valores, se puede calcular la composición --- aproximada de la muestra, expresada en términos de glicéridos saturados, - glicéridos de oléico y glicéridos de linoléico.

Para simplicidad de notación sólo usaremos las iniciales de los nom- bres de los índices determinados y de los glicéridos:

IY	Índice de Yodo.
IT	Índice de Tiocianógeno.
GO	Glicéridos de Oléico.
GS	Glicéridos Saturados.
GL	Glicéridos de Linoléico.

La composición aparente se calcula por las fórmulas:

$$GL = 1.154 (IY - IT)$$

$$GO = 1.162 (2IT - IY)$$

$$GS = 100 - (GL + GO)$$

Junto con las determinaciones químicas citadas se hicieron observa- ciones simplistas de los índices de turbidez (cloud point), viscosidad - relativa (por medio de pipeta) y solubilidad en alcohol.

El índice de turbidez (cloud point) no se determinó en este trabajo - con la precisión debida por carecerse del equipo específico necesario. -- Sin embargo para nuestro objeto se hicieron observaciones empíricas que - proporcionaron una guía durante la parte experimental, especialmente por - comparación con el aceite original.

La determinación se efectuó poniendo las muestras en tubos de ensaye sumergidos en mezcla de hielo y agua para mantener la temperatura de 0°C.

La viscosidad relativa se determinó prácticamente por el sistema de pipeta con relación al agua, haciendo mediciones en condiciones semejantes de los tiempos de escurrimiento del agua y de cada una de las fracciones.

Considerando que esta propiedad es un atributo importante en los aceites aunque no utilizada comúnmente al establecer su pureza, con excepción del aceite de ricino, se ha considerado tomarla en consideración en este trabajo a fin de obtener un mayor conocimiento respecto a las fracciones obtenidas en el trabajo experimental efectuado y que ha sido referido como Técnica "A" y Técnica "B".

La viscosidad se considera como una cierta forma de fricción interna que tiende a aumentar conforme aumenta el peso molecular en series homólogos de triglicéridos: el incremento por cada  $\text{CH}_2$  por lo general no es uniforme, pero siempre se presenta.

Consecuentemente, si las fracciones obtenidas en el trabajo experimental mostraran viscosidades diferentes a las del aceite original, permite pensar que ciertos triglicéridos con mayor peso molecular quedaron en mayor proporción o en menos proporción, según se tratara de un aumento o de una disminución de viscosidad en la muestra en estudio.

Lo anterior no es sin embargo por ningún motivo concluyente ya que por otra parte, los aceites más saturados tienen una mayor viscosidad que los correspondientes no saturados que tienen el mismo número de átomos de carbono en cada una de las cadenas que los forman. Asimismo, los insaturados tienen una mayor viscosidad a igualdad de condiciones de temperatura que sus correspondientes de mayor grado de insaturación. Así, si en una determinada fracción se presentaran mayores porcentajes de no saturados que en la muestra original, lógicamente debería apreciarse una viscosidad menor, siempre y cuando tuviesen el mismo número de átomos de carbono, la temperatura de determinación fuese la misma, etc.

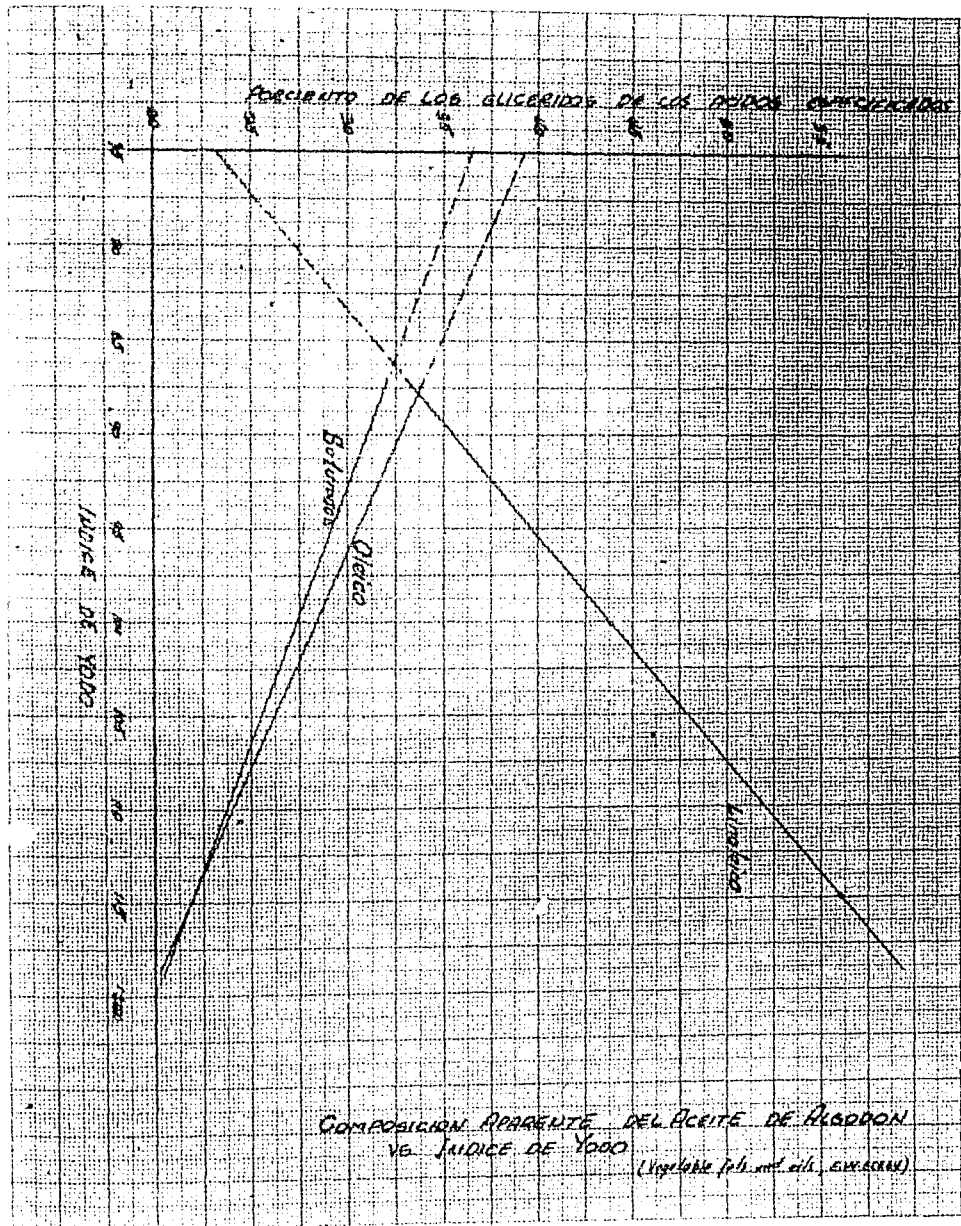
Sin embargo, como la presencia de otros grupos o radicales, específicamente los OH, significan grandes cambios en las viscosidades, tendría que tenerse presente la posibilidad de la presencia de ellos, por ejemplo, de presentarse en la muestra en estudio un aumento de viscosidad respecto al original y considerando que no hubiese modificación en el número de -- átomos de carbono de las cadenas y, que la insaturación se modificara -- precisamente en la proporción en que los grupos OH aparecieran en la muestra en estudio, etc., tendría que concluirse que esos grupos OH se habían "adquirido" durante el proceso a que el aceite se había sometido. Considerando esto como correcto, también la inversa debería suponerse cierta, -- es decir: que si no se presentara un cambio marcado en las viscosidades, -- y sobre la base de que los demás factores no cambiaran, no podría suponerse la presencia de grupos OH y consecuentemente las muestras en estudio -- no los habían "adquirido" durante el proceso, ya fuera de "enfriamiento -- progresivo" o "de congelación rápida".

TABLA DE RESULTADOS DE ANALISIS.

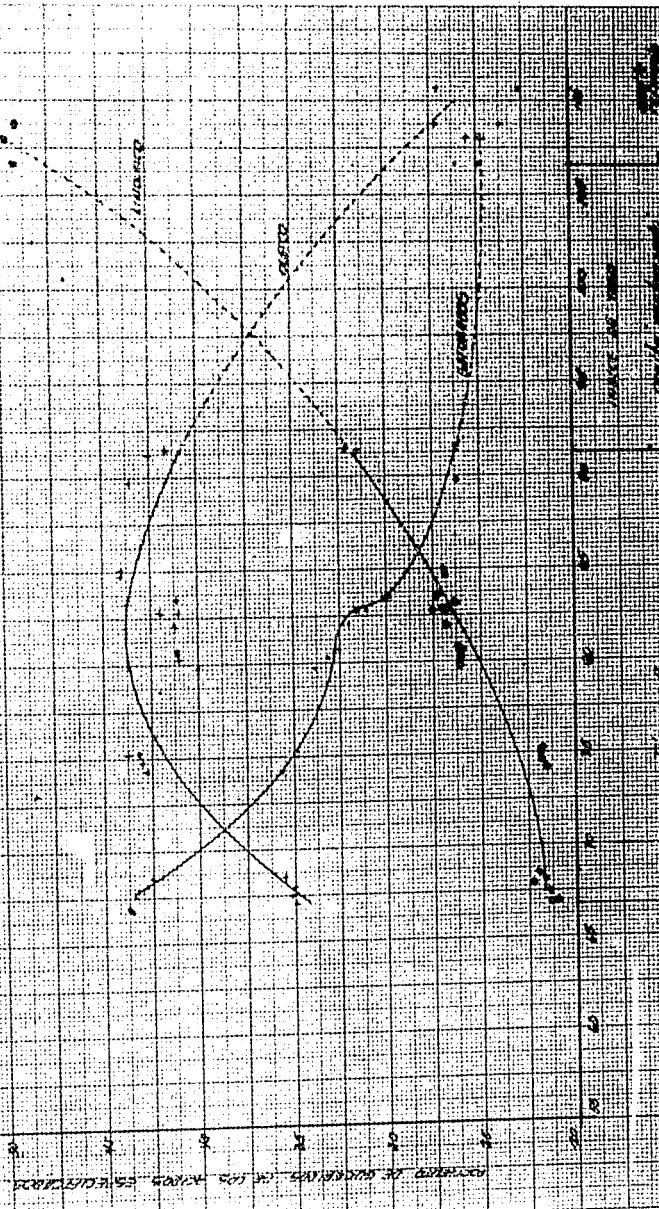
Muestra Analizada	Indice de Yodo	Indice de Tio cianógeno	Linoléico	Oléico	Saturados
Aceite Refinado	1 109.29	66.70	49.15	27.12	23.73
	2 110.67	66.91	50.50	26.90	22.60
Aceite Refinado	* 106.64	64.01	49.20	24.25	25.95
	108.00	65.00	49.62	25.56	24.72
Aceite "winterizado"	1 91.48	63.66	32.11	41.65	26.24
	2 91.26	64.00	31.57	42.57	25.86
Muestra T-A	1 68.14	49.36	21.68	35.53	42.79
	2 66.86	48.49	21.20	35.01	43.79
Muestra T-A'	1 68.45	49.52	21.85	35.45	42.70
	2 67.51	48.88	21.40	35.15	43.45
Muestra T-A"	1 67.81	49.00	21.70	35.08	43.22
	2 66.95	48.50	21.29	34.92	43.79
Muestra T-B	1 74.60	55.78	21.72	42.95	35.33
	2 81.95	58.73	26.80	41.27	31.93
	3 94.93	61.44	27.11	44.10	28.79
	4 79.70	57.09	25.10	40.07	33.83
Muestra T-B'	1 75.10	56.22	21.80	43.40	34.80
	2 82.82	59.50	26.92	42.05	31.03
	3 84.70	61.26	27.05	43.95	29.00
	4 80.68	58.05	26.12	41.16	32.72
Muestra T-B"	1 75.30	56.20	22.05	43.12	34.83
	2 83.41	58.98	27.20	41.15	31.65
	3 89.77	63.64	26.14	43.60	30.26
	4 80.20	57.72	25.95	40.94	33.11
Muestra T-B'''	1 74.17	55.50	21.54	42.79	35.67
	2 82.80	59.00	27.46	40.90	31.64
	3 83.30	60.50	26.31	43.30	29.89
	4 80.61	58.00	26.09	41.12	32.79

\* Valores correspondientes a aceite refinado cuyo análisis aparece en -- Cottonseed and Cottonseed Products, A.E. Bailey.



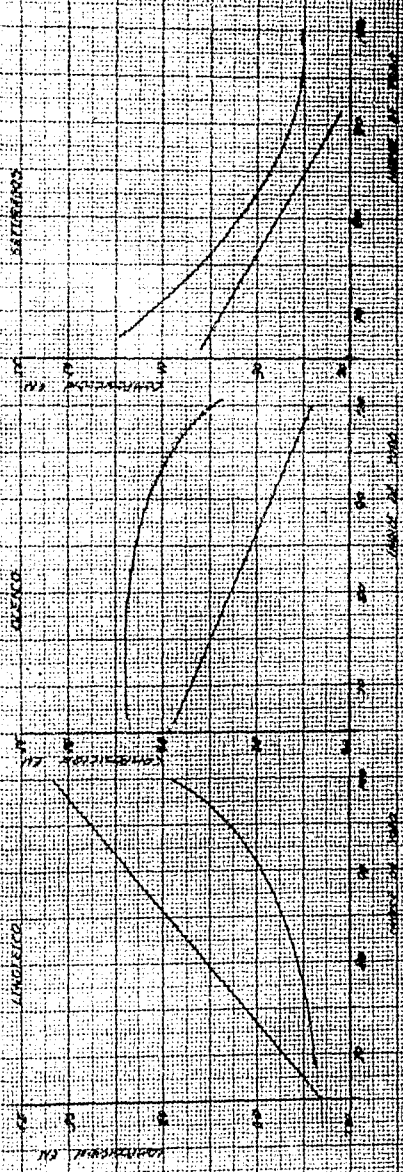


CONVENIO APARELHO DE LAS ESCUELAS  
 10. INDICE DE VOTO.



CONVENIO APARELHO DE LAS ESCUELAS

EXPOSICION COMPARATIVA DE LAS FUNCIONES DEFENSIVAS  
 Y EL ARTE ORIGINAL MONTENEGRO VS. TIRINA DE YORO



## C A P Í T U L O    I V

### ESTUDIO COMPARATIVO ENTRE LAS FRACCIONES OBTENIDAS Y LOS ACEITES SUSTITUIBLES.

En el Capítulo I, al hacer la introducción, se planteó la conveniencia de que se hiciesen estudios de aplicaciones industriales para el aceite de algodón y que éstos se orientaran al mayor número posible de campos de utilización.

El aceite de algodón refinado es y ha sido usado en curtiduría, pero siempre con grandes limitaciones, debido a su carácter de aceite semi-secante, carácter que le proporciona su propia composición.

Como por otra parte, los aceites requeridos por la industria curtidora fundamentalmente deben ser aceites no secantes cuando van a actuar como elementos de lubricación de las fibras de la piel, se comprende que el campo de acción que este aceite ha tenido ha sido muy limitado y cuando se le pretende introducir, con conocimiento de los que lo van a emplear, normalmente no es aceptado.

Este problema no sólo se ha presentado en México, sino que podemos sin grandes dudas decir que únicamente por verdadera necesidad, v.gr. en épocas de guerra o cuando los precios internacionales de los materiales normales se elevan exageradamente, es que el aceite de algodón ha tenido

que ser usado como un sustituto del aceite de manitas y eventualmente de otros aceites: en muchos casos en forma de mezclas que pueden contener -- además del aceite de algodón, sebo, algún aceite mineral, aceite de ricino, cerecina y eventualmente alguna proporción de aceite de manitas.

También es verdad que existen en el mercado aceites sulfonados en -- cuya composición es posible encontrar alguna proporción de aceite de alg-- dón.

Realizando una comparación entre el aceite de algodón y el aceite de manitas es posible obtener algunas conclusiones que pueden ser útiles pa-- ra el objeto que se persigue en este trabajo.

Acidos Presentes	Aceite de Algodón (refinado)	Aceite de manitas
Palmitico	22.9 %	18.0 %
Esteárico	2.15 %	3.0 %
Oléico	24.7 %	79.0 %
Linoléico	49.7 %	---

Se puede observar de inmediato, que el ácido linoléico presente en -- el aceite de algodón debe ser el principal causante de su poca aceptación -- por parte de la industria curtidora.

Las proporciones de esteárico son similares y la diferencia en pal-- mítico presente no es notablemente mayor como para determinar su poco -- uso.

Durante muchos años se ha trabajado con el fin de lograr modificar -- el aceite de algodón para que la alta proporción de ácido linoléico pasa-- ra a oléico o cuando menos una gran parte: ello no ha sido posible por -- hidrogenación ya que una gran proporción del grupo oléico pasa a formar -- grupos esteáricos determinando un aceite con gran cantidad de "esteari---

nas" y originando la presencia de "spue" que determina serios problemas - en las pieles ya terminadas.

Además de la hidrogenación, se han seguido varios otros mecanismos y procesos que no es el caso describir en este trabajo y que no obstante - haber sido propuestos sobre bases aparentemente firmes al ser probados no han dado resultados satisfactorios.

Entre cierto grupo de curtidores existe la idea de que una separa--- ción de los grupos linoléicos conduciría al resultado deseado, es decir, - a poder usar el aceite de algodón sin limitaciones especiales. Técnicos de la industria curtidora y de la industria de aceites han perseguido la idea tratando de eliminar los grupos linoléicos por esterificación sin - haber tenido éxito.

Al observar que el proceso de "winterización" permitía una disminu--- ción en el índice de yodo, que en cierta forma indica el carácter "oxida- ble" del aceite, con relación a la industria curtidora, disminución que - es apreciable puesto que un aceite refinado de aproximadamente 110 de ín- dice de yodo, por "winterización" permite el obtener un aceite con índice de yodo de 90 aproximadamente, hizo pensar que si un proceso de este tipo pudiese ser llevado en forma controlada pero más drástica, probablemente- podría conducir a índices de yodo más adecuados y que el aceite así obteni- do pudiese ser usado con resultados prácticos y sin que se presentaran - problemas en los engrases y terminación de las pieles.

En el Capítulo III se precisaron las dos técnicas que se siguieron - para determinar si por medio de alguna de ellas los índices de yodo po--- drían ser disminuidos de manera que el aceite resultante pudiese ser ade- cuado al engrase de pieles. Es sabido que hay algunas empresas que en - determinadas condiciones han sustituido parcialmente el aceite de manitas en la manufactura de sus productos pero siempre con el riesgo de provocar trastornos en la producción de las pieles.

Sin duda alguna el aceite de manitas es el aceite que permite una lu

bricación adecuada que mejora conforme pasa el tiempo. Este aceite tiene un índice de yodo entre 77 y 91, índice que parece no ser muy bajo, pero que como es motivado por radicales oléicos, permite los resultados que se han citado.

Un aceite "winterizado" de índice de yodo 91 no es posible compararlo con un aceite de manitas del mismo índice de yodo, ya que en el "winterizado" tenemos valores para el grupo linoléico de 32%.

Siguiendo la Técnica "A," el índice de yodo logrado fue aproximadamente de 67 para un contenido de grupos linoléicos de 21%, que permite pensar en poder usarlo como aceite crudo en engrases junto con algún otro aceite sulfonado, tal como se haría si se usase aceite de manitas. Este aceite obtenido de la Técnica "A", necesariamente requeriría la eliminación de humedad y de los cristales de materiales más saturados que se separan para ser presentado al comercio y ser "abrillantado" por centrifugación. Este mismo aceite es de considerarse que puede ser utilizado sólo o en combinación con otros aceites en sulfonación, para obtener productos similares a los que son obtenidos haciendo uso de aceite de manitas, ya que cuando menos se tiene el conocimiento de que en la determinación de índice de yodo actuó mucho menos enérgicamente que en el aceite original, aproximadamente el 50%.

Siguiendo la Técnica "B" el índice de yodo obtenido fue aproximadamente de 81 para un contenido de linoléico de más o menos 25%. El aceite obtenido por esta técnica es muy posible que pueda ser usado para sustituir en un gran número de casos al aceite de esperma, de foca, de ballena, de maíz, de ricino, en sus aplicaciones como aceites crudos, pero especialmente sulfonado.

Este aceite correspondiente a la Técnica "B" y muy probablemente también el correspondiente a la técnica "A", deben ser usados con un antioxidante poderoso tal como el ácido nordihydroguaiarético y en presencia de ácido ascórbico que aumenta la efectividad antioxidante del ácido referido.

Es importante hacer notar que la viscosidad aparente de cualquiera de los dos aceites, el de la Técnica "A" y Técnica "B" no varía con respecto al aceite original, no obstante su marcada disminución en el índice de yodo, por lo que puede considerarse en principio que no se presentan grupos OH y que los grupos saturados que se encuentran en aumento en los análisis de las muestras correspondientes a las dos técnicas, pero especialmente a la "B", deben probablemente atribuirse a agregados moleculares que se supone no determinan un incremento en radicales esteéricos indeseables para el curtidor.

La baja solubilidad de todas las muestras y su similitud con la original no permiten pensar en que haya habido cambios apreciables en la composición real de los componentes del aceite "winterizado" original, lo que significaría por cuanto al engrase, que no hay razón de temer la aparición de "estearinas", aun cuando el análisis indique una presencia de grupos saturados alta ya que de haber presencia de radicales OH "adquiridos" durante los procesos a que se sujetó el aceite, las muestras deberían ser más solubles en alcohol que el aceite original.

Al efectuar las pruebas de "Índice de Turbidez" en las fracciones muestreadas, casi de inmediato apareció la opalescencia, en tanto que la correspondiente al aceite original se mantuvo inalterada. Este comportamiento, aunado a los datos que se presentan arriba y lo expresado en el Capítulo III, permite suponer, que al procesar el aceite siguiendo las Técnicas "A" y "B" se provocaran formaciones cristalinas líquidas del tipo de agregados moleculares y cuyos puntos de fusión se encontraban muy por arriba de la temperatura ordinaria. Este comportamiento es el que podía esperarse para triglicéridos en que las formaciones cristalinas líquidas eran de punto de fusión mucho mayores, que los originales antes de aplicar los procesos de enfriamiento y congelación en las experiencias realizadas.

Lo anterior concuerda con autores que estudiando estos productos



determinaron que las temperaturas de las formas polimórficas  $\beta$  tienen puntos de fusión superiores al punto de fusión inicial.

## SELECCION DE EQUIPO Y ESTUDIO ECONOMICO.

Del estudio e interpretación de los datos obtenidos del análisis de las diversas muestras, se llega a la conclusión de que la separación por filtración de las fracciones fluidas a las diferentes temperaturas de operación no parece ser el factor determinante de las características de cada una de ellas, dado que los valores del índice de yodo son apreciablemente constantes en todas las muestras de cada sistema de operación: por otra parte puede suponerse que es el enfriamiento únicamente lo que produce el efecto de disminución del índice de yodo y del índice de tiocianógeno, sobre la base de las experiencias realizadas.

Basados en estos resultados y sin que sea absoluta o concluyente, se intentará la selección de un equipo adecuado que pueda adaptarse a cada una de las dos técnicas desarrolladas y que permita el enfriamiento del aceite en condiciones de una operación comercial.

El equipo seleccionado consiste en un tanque de fierro con capacidad para 5000 kilos de aceite, provisto de chaqueta para enfriamiento, aislado con planchas de "fiber glass" y serpentines para calentamiento a vapor. La agitación de la masa se logra con un agitador de tipo de reja que podrá ser de madera o metálico. El enfriamiento podrá hacerse por medio de sal.

muestra de cloruro de calcio a la que se adiciona una cantidad determinada de bicromato de sodio para reducir al máximo su acción corrosiva.

Una vez cargado el tanque se inicia el paso de salmuera a la temperatura deseada manteniendo en agitación constante la masa hasta lograr la temperatura de  $-10^{\circ}\text{C}$  que en la práctica se obtuvo.

Una vez lograda la congelación del aceite, es necesario calentarlo por sobre su punto de fusión para hacerlo cristalino y de ahí se envía al tanque de almacenamiento de producto terminado.

Un cálculo simplista del equipo de refrigeración se expresa a continuación.

Calor que es necesario quitar a 10000 kilos de aceite "winterizado" para bajar su temperatura de  $25^{\circ}\text{C}$  (ambiente) a  $-10^{\circ}\text{C}$ .

$$Q_1 = 10\ 000\ \text{Kg.} \times 0.5 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg. } ^{\circ}\text{C}} \times 35^{\circ}\text{C}$$

$$Q_1 = 175 \times 10^3\ \text{Kcal.}$$

Como este calor específico no incluye el calor latente de cristalización que es  $20.6 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg.}}$  :

$$Q_2 = 10,000\ \text{Kg.} \times 20.6 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg.}}$$

$$Q_2 = 206 \times 10^3\ \text{Kcal.}$$

sumando:

$$Q_t = (175 + 206) \times 10^3$$

$$Q_t = 381 \times 10^3\ \text{Kcal.}$$

El tiempo de enfriamiento se supone en 7 días por lo que:

$$\frac{Q}{0} = \frac{381}{7 \times 24} \times 10^3$$

$$\frac{Q}{0} = 2269 \frac{\text{kcal}}{\text{hora}} = 9000 \frac{\text{Btu}}{\text{hr}}$$

El equipo comercial para dar esta cantidad de enfriamiento consiste en:

- a).- Un tanque de lámina galvanizada aislado con placas de "fiber - glass" con capacidad de 2 m<sup>3</sup>. Este tanque es el depósito para la salmuera de enfriamiento.
- b).- Un evaporador de tubos de cobre sumergido dentro de la salmuera.
- c).- Un compresor para el gas refrigerante (Freón 12) de 1 1/2 H.P.
- d).- Un condensador de aire para el gas evaporado.
- e).- Termostato, válvula de expansión, arrancador magnético y equipo de protección para la máquina.

La capacidad de enfriamiento de esta máquina es de 10,000  $\frac{\text{Btu}}{\text{hr}}$ .

**COSTO ANUAL DE MANO DE OBRA, ADMINISTRACION  
Y CONTABILIDAD.**

	\$ Mes	\$ Año
2 Obreros	\$ 1,400.00	\$ 16,800.00
1 Ingeniero Químico	6,000.00	72,000.00
1 Contador	2,000.00	24,000.00
1 Secretaria	1,100.00	13,200.00
1 Portero	600.00	7,200.00
1 Velador	825.00	9,900.00
1 Chofer	900.00	10,800.00
		<hr/>
		\$ 153,900.00
Seguro Social		15,400.00
		<hr/>
		\$ 169,300.00
		<hr/>
	<b>Total :</b>	<b>\$ 169,300.00</b>

**COSTO ANUAL DE MATERIA PRIMA.**

120 Ton. de aceite de algodón  
"winterizado" a \$ 6,200.00/ton. \$ 744,000.00

## COSTO DEL EQUIPO.

1	Tanque para almacenamiento de materia prima (40,000 lts.)	\$ 20,000.00
1	Tanque para almacenamiento de producto terminado (40000 lts.)	20,000.00
2	Tanques para enfriamiento con capacidad de 5000 lts. c/u. equipados con agitador de tipo reja, chaqueta para enfriamiento y aislamiento de "fiber --- glass" c/u. \$ 30,000.00	60,000.00
2	Bombas de engranes de bronce para aceite, c/u. \$ 6,000.00	12,000.00
1	Planta de refrigeración con capacidad para 10000 Btu/hr.	17,000.00
1	Bomba centrífuga de fierro -- para circulación de salmuera.	3,000.00
1	Caldera tipo marino de 5 hp.	40,000.00
200	Tambores metálicos de 200 lts. a \$ 45.00 c/u.	9,000.00
1	Laboratorio de control equipado.	10,000.00
1	Camión.	40,000.00
1	Báscula de 1000 Kgs.	1,200.00
	Muebles de oficina e instalaciones sanitarias.	<u>15,000.00</u>
	<b>T o t a l :</b>	<b>\$ 247,200.00</b>

Los porcentajes que a continuación se expresan, se considera que tienen un error máximo del 10%.

1).- Costo de equipo x 1.43	\$ 353,496.00
2).- Tubería (10% de 1)	35,349.00
3).- Instrumentación (5% de 1)	17,674.00
4).- Edificio (25% de 1)	\$ 88,374.00

5).- Líneas exteriores (4% de 1)	<u>\$ 88,374.00</u>	
6).- Total :		\$ 509,032.00
7).- Ingeniería (20% de 6)	101,806.00	
8).- Contingencias (15% de 6)	76,354.00	
9).- Factor de tamaño (5% de 6)	<u>25,451.00</u>	
10).- Total :		<u>203,611.00</u>
11).- TOTAL : Total 6 + Total 10		<u>712,643.00</u>

### COSTO DE FABRICACION.

Suministros (1% de 11)	7,126.00	
Impuestos (3% de 11)	21,378.00	
Mantenimiento (6% de 11)	42,756.00	
Depreciación (10% de 11)	<u>71,265.00</u>	
12).- Total :		142,524.00
Mano de obra, administración y contabilidad.	169,300.00	
13).- Total :		169,300.00
Materia prima anual, 120 Toneladas de aceite de al- godón "winterizado"	744,000.00	
14).- Total :		744,000.00
Servicios: Agua, vapor, elec- tricidad, etc.	25,000.00	
15).- Total :		<u>25,000.00</u>
Costo total de producción.		\$ 1,080,824.00
Costo unitario de producción: \$ 9,000.00/ton.		

## C O N C L U S I O N E S .

1.- Sobre la base de las experiencias de laboratorio y resultados de análisis realizados se considera impracticable las separaciones de fracciones por enfriamiento progresivo intenso tratando de tener filtrados en diferentes fracciones del aceite original con diferentes puntos de fusión.

2.- Igualmente se considera impracticable la separación llevando a congelamiento violento la masa de líquido y por calentamiento progresivo lograr separar filtrados "fracciones de diferentes puntos de fusión".

3.- Por acción de enfriamiento progresivo se tuvieron muestras de filtrado y precipitado, que aproximadamente concuerdan en sus características especialmente químicas y cuya composición prácticamente no varía.

4.- Por congelación se lograron resultados similares a los de enfriamiento progresivo aunque los productos difieran de estos últimos.

5.- Las composiciones basadas en el cálculo usando los índices de yodo y tiocianógeno muestran, para los materiales obtenidos por congelamiento rápido, un aumento marcado en "productos de mayor saturación", así como de "productos de carácter oléico con franca disminución de los "productos de carácter linoléico".

6.- En las experiencias pudo observarse un estabilización de la tem-



peratura a  $-8^{\circ}\text{C}$  que se hizo aparente en el índice de yodo entre los valores de 82 a 85, correspondiente al punto máximo que presenta la curva correspondiente a productos oléicos.

7.- Al obtener productos a un mayor enfriamiento, los valores de la composición en "productos linoléicos" tienden a ser asintóticos a un valor aproximado de 66%.

8.- Parece ser que se presenta un sobreenfriamiento en que las moléculas se orientan a las formas cristalinas  $\alpha$  que por aumento de la temperatura pasan a la forma estable  $\beta$  pero que requieren un calentamiento por arriba de su punto de fusión real. Este calentamiento da el calor de transición necesario para pasar a su estado normal cristalino y translúcido.

9.- Sobre las bases anteriores y considerando que aunque no se lograron separar fracciones, sí fue posible obtener productos de carácter aparentemente más saturado y de mucho menor "valor linoléico", es que se supone que la experiencia permite considerar la obtención de aceites de menor índice de Yodo, probablemente más estables y que eventualmente puedan sustituir a aceites actualmente usados en la industria.

10.- Sobre las bases anteriores se diagramó un equipo que en lo posible responda a las condiciones de trabajo experimental, pero que permita ajustarse a condiciones que puedan variar desde el sistema de "enfriamiento progresivo" hasta el sistema de "congelación violenta".

11.- A lo largo de las experiencias y observaciones, análisis, etc. es que podría suponerse que las condiciones que Nernst estableció siguiendo criterios puramente termodinámicos, y otros autores sobre bases experimentales, para sistemas mixtos de productos de cadena lineal de peso molecular alto, parece se fueron cumpliendo. Objetivo que no se perseguía al iniciar el trabajo.

12.- De las varias explicaciones teóricas que pudieran darse para que el índice de yodo haya disminuido con el tratamiento a temperaturas entre  $-8^{\circ}$  y  $-10^{\circ}\text{C}$ , la que parece sostenerse mejor es la que considera el

que se disminuya la movilidad molecular y que las cadenas tiendan a agruparse, y que eventualmente se presente la no aceptación del yodo en sus dobles ligaduras, sea por estar ocupadas por valencias residuales en la formación de dímeros, trímeros, etc. o bien por la modificación del ángulo de unión lo que pudiera reducir los espacios entre las cadenas, corran por así decir la entrada a la parte activa del reactivo de Wijs en la determinación del Índice de Yodo.

13.- Teniendo en cuenta que la materia prima usada es aceite de algodón "winterizado", seguramente se podrá reducir el costo de manufactura si se usa como materia prima el aceite refinado evitando así el aumento de precio debido al proceso de "winterización". Igualmente no se considera adecuado el uso de aceite crudo como materia prima ya que tendrían que hacerse instalaciones de equipo para refinación.

# C A P I T U L O VII

## B I B L I O G R A F I A .

- 1).- WILSON J. A.- The Chemistry of Leather Manufacture  
The Chemical Catalog Co. Inc., Vol. II -  
(1929).
- 2).- ECKEY E. W.- Vegetable Fats and Oils.- Reinhold Pu-  
blishing Corp. (1954).
- 3).- BAILEY A.- Cottonseed and Cottonseed Products Inter-  
science Publishers Inc., New York (1948).
- 4).- PERRY J. H.- Chemical Engineers Handbook.-  
Mc. Graw Hill Book Company, Inc.,  
New York (1950).
- 5).- ASSOCIATION OF OFFICIAL AGRICULTURAL CHEMISTS.-  
Official and Tentative Methods of Analy-  
sis.- Association of Official Agricul-  
tural Chemists.- Washington D. C. (1950).
- 6).- ASSOCIATION OF OFFICIAL AGRICULTURAL CHEMISTS.-  
Journal Vol. 21, (1938).
- 7).- IRWING ET AL.- Industrial Engineering Chemistry.- Ana-  
lytical Journal, Vol. 8, (1936).
- 8).- FIESER L. Y FIESER M.- Organic Chemistry.-  
Reinhold Publishing Corporation,  
New York (1956).
- 9).- RALSTON A. W.- Fatty Acids and Derivatives.-  
John Wiley & Sons, Inc., New York, ----  
(1948).

- 10).- NERNST W.- Theoretical Chemistry.- Macmillan and Co. - Limited, London (1923).
- 11).- TONGUE H.- A Practical Manual of Chemical Engineering.-- D. Van Nostrand Company Inc. New York, (1939).
- 12).- ANDES L. E.- Animal Fats and Oils.- The Oil and Colour -- Trades Journal, London, (1904).
- 13).- BURTON D. ROBERTSHAW G. Sulphated Oils and Allied Products.- Chemical Publishing Co. Inc., New York, --- (1940).
- 14).- PROJECTS SECTION OF THE CHEMICAL ENGINEERING EDUCATION COMMI-- TTEE. Collected Papers on the Teaching of Che-- mical Engineering.- American Institute of - Chemical Engineers, New York, (1940).
- 15).- RICHTER V. V. Organic Chemistry.- Kegan Paul, Trench, -- Trubner & Co, Ltd., London Vol. 1 (1934).
- 16).- SYMONS S. G. The Wavely Handbook.- Wavely Oil Works Compa ny, Pennsylvania, (1937).
- 17).- MCLAUGHLIN G. THEIS E. The Chemistry of Leather Manufactu-- re.- Reinhold Publishing Corporation, New -- York (1945).
- 18).- ORTHMANN A. Tanning Processes. Hide and Leather Publish-- ing Co., (1945).
- 19).- WILSON J. A. Modern Practice In Leather Manufacture.- -- Reinhold Publishing Corporation, New York --- (1945).