

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE QUÍMICA Y FARMACIA

"MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE LANOLINA

DEL AGUA DE LAVADO DE LANA"

Trabajo de Tesis

presentado

por

N E L L Y H A Y D E E G R E C O d e B E R O N I

para optar al

título de

DOCTOR EN QUÍMICA



- 1 - 2 - 4 - 8 -

27512

El agradecimiento al
profesor Doctor Jeró-
nimo Angli Iglesias—
bajo cuya dirección
técnica fué realizado
el presente trabajo.

Agradezco a quienes en una u otra forma hicieron posible la realización de este trabajo:

Ministerio de Agricultura, Sección Lanas, facilitó muestras de lanas tipificadas.

Frigorífico Swift de La Plata y C.A.P. (Lavadero Tavelli) facilitaron muestras de agua de lavado. Piccaluga y Cia. facilitaron muestras de aguas y barros residuales.

Obras Sanitarias de La Nación e Instituto Massone, dispusieron centrífugas Sharples para los trabajos mencionados.

A

M I S

P A D R E S

Señor Delegado Interventor

Señores Profesores

**En cumplimiento del artículo
88 del Reglamento, a fin de optar al título de
Doctor en Química, someto a vuestra considera-
ción el presente trabajo de tesis, desarrolla-
do de acuerdo al siguiente plan:**

CAPITULO I

Lanolina

Consideraciones generales y estadística

Composición química

Propiedades

Usos

CAPITULO II

Dosaje de materia grasa de la lana de ovino

1º) En lanas

2º) En agua de lavado de lanas

3º) En barros residuales

CAPITULO III

Métodos de extracción de la grasa de las aguas de lavado.

a) Método por acidificación.

Esquema del desarrollo industrial

b) Método por centrifugación

Esquema del desarrollo industrial

Purificación de la grasa bruta

Constantes de caracterización de la lanolina

Conclusiones.

INTRODUCCION

La grasa de lana resulta de la doble secreción cutánea producida por las glándulas sudoríferas y sebáceas de la oveja.

En el lavaje de la lana, esta grasa pasa a las aguas de lavado, constituyendo éstas, la fuente de extracción de la lanolina.

En Europa y Norte América esta extracción se realiza en escala comercial desde hace años, como una industria subsidiaria en los lavaderos de lana.

En nuestro país no se ha realizado un aprovechamiento análogo y pese a ser uno de los principales productores de lana del mundo, la grasa de lana que se consume en el país es importada en cantidades apreciables. En efecto, la Dirección General de Estadística del Ministerio de Hacienda da las siguientes cifras de importación:

	<u>Kilogramos</u>	<u>Aforo</u>	<u>Kilogramos</u>	<u>Aforo</u>
	<u>1941</u>		<u>1942</u>	
E.E.U.U.	52.393	151.432	17.034	49.522
R.Unido	25.927	75.420	25.355	73.700
Total	78.325	227.852	42.369	123.752
	<u>1943</u>		<u>1944</u>	
R.Unido	6.390	18.426	---	---
	<u>1945</u>		<u>1946</u>	
E.E.U.U.	505	1.515	64.522	173.225

R.Unido	47	135	42.353	39.523
Uruguay	673	5.025	2.720	12.603
Total	1.228	6.675	110.100	276.031

1947

Total	101.837	224.814 (Sin especificación de origen)
-------	---------	--

En contraste con estas cifras se debe señalar que el potencial de grasa de lana, es decir la grasa contenida en la lana producida cada año es muy superior a las cifras indicadas. Tomamos los datos publicados para el año 1946 por la Dirección de Lanas del Ministerio de Agricultura, se encuentran las siguientes cifras:

Existencia ovina estimada : 56.000.000 cabezas

Producción de lana : 233.500.000 kgs.

Esa producción de lana es clasificada según el diámetro de la fibra o "finura".

	Diámetro de la fibra en micronos	Kgs. de lana Producida	% del total de lana producida	RAZAS
Lanas finas	13.1-24.1	32.913.000	13.8%	Merino
Cruzas finas	24.1-29	78.223.000	32.8%	Corriedale
Cruzas medias	29 - 35	30.269.000	12.7%	Romney Marsh
Cruzas gruesas	35 - 41	83.245.000	37.-%	Lincoln
Criollas y mestizas	41	8.824.000	3,7%	Criolla

Esta clasificación tiene importancia porque el contenido en lanolina varía con el tipo de lana considerado. A mayor finura corresponde un mayor contenido en grasa, como se verá más adelante en las determinaciones hechas en tal sentido. Como promedio general se puede considerar que las lanas argentinas tienen un 10% de lanolina. De modo que, cada esquila anual da 23.850.000 kgs. de grasa, cifra desproporcionadamente superior al consumo interno, por lo que la industria argentina puede no sólo abastecer los requerimientos del país, sino tener también un gran saldo exportable.

Todas estas consideraciones dan a la recuperación de lanolina de las aguas de lavado, un interés económico que trasciende el privado, para llegar al plano de la economía nacional; ya que permitiría al país transformar un renglón que actualmente demanda.

Como un aporte a la consecuencia de estos propósitos ha sido realizado el presente trabajo, en el que se hace un estudio técnico de los métodos que permiten llegar a la obtención de lanolina partiendo de las aguas de lavado procedente de los lavaderos de nuestro país.

Composición química y propiedades

Existe una terminología técnica que será necesario dejar bien establecida antes de empozar la consideración de las propiedades y composición química de la grasa de lana.

"Grasa de lana bruta", "Suintine", "Wool Grease" ó "Degras" es la grasa natural que impregna la lana. Está constituida por ésteres de alcoholes y ácidos grasos de elevado peso molecular, alcoholes y ácidos grasos libres, y sales de potasio de los ácidos grasos.

"Grasa de lana neutra", "Cire de suint", "Wool fat" ó "Wool wax" es la parte neutra no saponificable de la grasa de lana bruta.

"Adops Lanae" es la denominación farmacológica de la grasa de lana purificada.

"Lanolina" es una emulsión de "Adops Lanae" con agua.

"Suint" es la porción saponificada que contiene las sales de potasio.

En las lanas de los distintos países la grasa de lana no tiene una composición constante ni sus componentes se hallan en la misma proporción. Se explica esta irregularidad por las distintas condiciones del medio ambiente en las diversas regiones de la tierra. La composición de la lana se adapta en

cada caso para servir mejor a los fines de protección del animal. La grasa de lana bruta, tiene un color que varía del marrón obscuro al casi negro, según el método de obtención, y un olor desagradable característico.

Lewkowisch da las siguientes características para grasa de lana de distintos países:

Origen de la suintine	1) Lana de N.Zelandia	2) Lana de Australia	3) Lana de Am.d.Sur	4) Lana Rusia	5) Lana de Australia
Rend.de suintine %	16.6	16	13.2	6.6	
Tenor de suintine en sales oleato K %	4.9	4.24	9.25	24.4	
Color	rojo oscuro	amarillo parduzco	verde amarillento	marrón sucio	marrón claro
Consistencia	Enteramente blanda cuando fresca, viniéndose dura con el tiempo.	muy blanda, queda así con el tiempo	muy dura	blanda a 20°	funde a 30,6°
Indice de acidez	14.3	15.5	13.2	13.9	27.4
Indice de saponif.	110.5 110.7	112.7 113.3	93.7 93.9	94.2 95.9	100.3
Alcoholos (insapon.) %	43.6 43.9		43.1 43.6	33.7 39.1	55.12
Observadores	Herbig				Lewkowisch

La enciclopedia Británica (1929) da las siguientes cifras referidas a la lana seca y limpia:

Lana	Woolfat %	Suintine %
Australiana	35 a 46	14 a 23
Africana	23 - 41	12 - 26
Peruana	9 - 14	20 - 35
Inglesa	9	27

Villavechia da los valores siguientes, como valores límites para la grasa de lana bruta:

Densidad	P.F.	Acidez	Nº sap.	Nº insap.	Nº iodo
0,941-0,973	33-42	10-50	77-146	40-50	15-35

La grasa de lana pura es una sustancia tenaz, untuosa al tacto, ligeramente amarilla y que tiene un olor suave característico. Es insoluble en agua, pero tiene la extraordinaria propiedad de dar con ella una emulsión estable, que puede contener hasta 80% de agua. Es ligeramente soluble en agua caliente, algo más en alcohol caliente y muy soluble en el éter, cloroformo y acetato de etilo.

Warth da las siguientes constantes físicas y químicas para grasa de lanas de distintos orígenes:

Grasa de lana refinada:

Países	Densidad 15°	Acidez	I.Sap.	Periodo	Mat.Insap. %	P.F.
Australia	0,940	16,5	112,7- 113,3	16,5-20,5	----	---
Alemania	0,932-0,944	0,5-4,5	94,2- 93,3	15,3-17,6	35-45	37,5- 40
Hungría	---	5,6 máx.	83,1- 95,6	42,7-46,9	40-46,4	---
N.Zelandia	---	14,3	110,5- 112,5	26,5	44	---
N. América	0,932-0,945	---	82- 127	15-29	39-44	38-40
Rusia	---	13,9	94,2- 95,9	---	39	---
Yorkshire	0,943 (17°)	---	80- 100	20-29	---	36-43
Am. del Sud	---	13,2	96,7- 93,9	---	43,5	---

Hilditch establece los siguientes va-

lores límites:

	Densidad	I.Refracc.	P.solidif.	P.F.	I.Sapon.
Woolfat	0,941 -	1,430/40°	30°-40°	31-42	100-110
o	0,955				
Wool Grease	17° C				
	Acidos grasos combinados Título P.F.		Acidos libres		Insap.Alcoholes
	40° 41-42		5-30 %		35-50 %

X

Villavechia señala los siguientes valores límites para la grasa de lana purificada:

Densidad	P.F.	Acidez	NºSap.	Nºinsap.	NºIodo
0,978	35-42	0-1	93-127	60	10-29

R.Stevenson presenta la siguiente tabla de valores:

	Acidez	I.Sap.	I.Iodo	Cenizas%	H ₂ O %
Raw Wool fat	40-60	160-130	15-20	0,2	0,5
Neutral Wool fat	0,1-0,8	100-120	16-20	0,1	0,2
Wool far Fatty Acids	100-130	170-190	13-25	0,4	0,3
Adeps lanae	0,1-0,2	100-120	13-10	0,2	0,1
"Special" wool fat	4-20	30-120	---	2	4

La Farmacopea Británica exige las siguientes características para la grasa de lana neutra:

P.F.	:	34-40
Cenizas	:	0-15%
Acidez	:	menor 1
I.Sap.		94-106
I.Iodo	:	13-32

La Farmacopea Norteamericana exige:

X

Wool fat - Adps Lanae - Anhydrous Lanolin

P.F. 36-42

Pérdida de peso: no más de 0,5%.

Acidos grasos libres: En 10 gr de wool fat se requerirán no más
de 2 cc.do NaOH N/10 para neutralizar.

I.Iodo: De 18 a 36 usando 800-850 mg de grasa.

Hydrous wool fat

Pérdida de peso: 25 a 30 %.

I.Iodo: 13-36.

Finalmente la Farmacopea Argentina establece:

P.F.: 33-42

Ind.acidez: 1

Lanolina: Adps Lanae

Ind.sapon.: 94-106

I.Iodo: 13 y 32.

La grasa de lana neutra (wool fat) está compuesta principalmente por ésteres de colesterolina y alcoholes superiores con ácidos grasos de peso molecular elevado.

Esta grasa es difícil de saponificar y el valor del Índice de Saponificación aumenta con el tiempo de ebullición.

Utz encontró en una grasa alemana que el índice variaba desde 84,2 a la media hora hasta 15,6 a las 9 horas.



La saponificación completa sólo es posible con alcoholato de Na (alcohol absoluto y sodio metálico) ó potasa alcohólica a presión.

En un principio se creía, era una mezcla de oleato y estearato de colessterina e isocolessterina. El bajo índice de iodo de los ácidos grasos permitió a Lewkowistch demostrar que no era posible la existencia de esos componentes. En cambio encontró ácidos con grupos oxhidrilos que a una temperatura ligeramente superior a 100° C pierden agua, dando cadenas con dobles ligaduras y anhídridos internos ó lactonas.

Darmstädter y Lifschutz confirmaron la ausencia de ácido palmítico y esteárico. Trataron la grasa de lana con alcohol amílico y separaron una porción dura, que constituye alrededor del 10-15% de la grasa total y otra blanda que completa el 85 a 90% restante. En la primera porción saponificaron con sodio y obtuvieron un 60% de substancia ácida constituida por: ácido lanocérico, lanopalmítico, mirístico, carnaubico, un ácido líquido y un ácido volátil.

En la porción blanda obtuvieron por saponificación 40-50% de ácido desdoblados así: ácido mirístico, carnaubico y un ácido líquido no determinado. En esta porción no encontraron ácido lanocérico ni lanopalmítico.

El ácido lanocérico tiene la fórmula $(C_{30} H_{60} O_4)$ y un punto de fusión de 102,5° C. Es un dihidroxiaácido, es decir, que tiene dos funciones oxhidrilos en su molécula.

la. Este ácido fué caracterizado por Heiduschka y Nier transformándolo en su sal de plata y luego en el lanocerato de etilo, que funde a 78° C.

El ácido lanopalmítico es un isómero del palmítico con cadena central de carbonos más corta y cadenas laterales de grupos metilos. Su fórmula bruta es $C_{16} H_{32} O_2$.

El ácido mirístico tiene por fórmula:
 $C_{14} H_{28} O_2$.

El ácido carnáubico es un isómero del lanocérico ($C_{24} H_{48} O_2$) y tiene un punto de fusión de 72,5° C.

En total Darmstädter y Lifschutz obtuvieron 51-55% de ácidos grasos.

Röhman y Subert han objetado que, parte de las sustancias obtenidas por Darmstädter y Lifschutz no existen originariamente en la lanolina, sino que se forman durante el proceso de separación.

Heiduschka y Nier obtuvieron 62,7% de ácidos grasos. Por fraccionamiento de los ácidos grasos obtuvieron ácido cerótico y lanocérico.

El ácido erótico es un isómero del hexacosánico ($C_{26} H_{52} O_2$) que funde a 73° C. Fué caracterizado por la preparación de los siguientes derivados: éster propílico (p.F. 65,5° C); isopropílico (p.F. 75° C); isobutílico (P.F. 65° C) y amílico (P.F. 63° C).

X

Kuwata e Ishiura encontraron una serie de ácidos saturados con punto de fusión distinto a los ácidos grasos correspondientes, lo cual indica que tienen el mismo número de carbono pero distribuidos en cadenas ramificadas.

Encontraron los siguientes ácidos:

Lanomirístico	$C_{14}H_{28}O_2$	P.F.	53,5-53,5	mirístico	P.F. 54,4
Lanopalmitico	$C_{16}H_{32}O_2$		44,5-46	palmitico	62,9
Lanosteárico	$C_{18}H_{36}O_2$		54 - 56	esteárico	69,9
Lanoaraquérico	$C_{20}H_{40}O_2$		56,3-53,4	araquérico	75,2

También encontraron hidróxidos, uno derivado del ácido palmitico y otro que llamaron lanocérico, pero que tiene fórmula $C_{32}H_{64}O_4$, es decir con radicales metilo, que no es más que el descubierto por Darmstadter y Lifschutz. El derivado del lanopalmitico tiene la fórmula $C_{16}H_{32}O_3$, funde a 36-37° C y tiene 5,23. Se denomina lanopalmitico, es un isómero del ácido hidroxipalmitico, su éster metílico funde a 45-46° C, mientras el éster del ácido -hidroxipalmitico funde a 53-59° C.

En resumen en la grasa de lana se han encontrado los siguientes ácidos:

Lanocérico I	$(C_{30}H_{60}O_4)$	Lanomirístico	$(C_{14}H_{28}O_2)$
Lanopalmitico	$(C_{16}H_{32}O_2)$	Lanosteárico	$(C_{18}H_{36}O_2)$

Mirístico	(C ₁₄ H ₂₃ O ₂)	Lanocaraquérico	(C ₂₀ H ₄₀ O ₂)
Carnáubico	(C ₂₄ H ₄₃ O ₂)	Lanocérico II	(C ₃₂ H ₆₄ O ₄)
Corótico	(C ₂₆ H ₅₂ O ₂)	Lanopalínico	(C ₁₆ H ₃₂ O ₃)

En lo que respecta a los alcoholes, predominan el colesterol e isocolesterol. Leucowitch encontró un peso molecular medio para estos alcoholes de 239 y un índice de iodo de 36.

Como el colesterol tiene un peso molecular de 372 y un índice de iodo de 63, dedujo que había otros alcoholes menos saturados que la colesteroína e isocolesteroína.

Darmstädter y Lifschutz, obtuvieron de la porción de lanolina dura separada con alcohol amílico, luego de saponificar, un 40% de alcoholes. Estos alcoholes resultaron una mezcla de alcohol cerílico, carnaúbico y colesteroína; no encontraron isocolesteroína.

El alcohol cerílico es un isómero del alcohol exacosílico (C₂₆H₅₃OH); de P.F. 79,8-81.

El alcohol carnaúbico tiene la fórmula C₂₄H₄₉OH y funde a 63-69° C, es un isómero del lignocerol.

La colesteroína tiene fórmula C₂₇H₄₆O.

De la porción de lanolina blanda separada con alcohol amílico 55-60 de alcoholes. Por su solubilidad en alcohol metílico la separaron en dos fracciones. En la primera hallaron alcohol cerílico, carnaúbico e isocolesteroína. En la segunda fracción no se ha podido aislar la colesteroína, pero de las reacciones de coloración. Esto hace suponer a Darmstädter

que se encuentra formando un hidrato.

Marchetti ha encontrado un alcohol de fórmula $C_{12}H_{24}O_2$ isómero del láurico, se denomina alcohol lanolítico.

Heiduschker y Nier obtuvieron 32,8% de insaponificable en una grasa de lana neutra. En esa porción identificaron alcohol cerílico, isocolesterol y colesterol, pero no alcohol carnaubílico.

Kochs encontró 41,9% de alcohol en la lanolina pura de punto de fusión $32,5^{\circ} C$.

Kuwata y Katuro encontraron un alcohol no saturado de punto de fusión $42-43^{\circ} C$: el lano-octadecílico ($C_{18}H_{35}OH$) y un dialcohol de fórmula $C_{21}H_{40}(OH)_2$ que funde a $63-69^{\circ} C$ y llamaron alcohol lanílico.

También por separación con metanol caliente y cristalización en frío obtuvieron un colesterol de P.F. $145-146^{\circ} C$.

Lipson disuelve la grasa de lana en una mezcla de éter de petróleo y benceno, haciéndola fluir luego por una columna de alúmina. En el tope se fijan los ácidos grasos; en la parte superior el colesterol y en la base queda sin ser adsorbida un producto que al saponificarlo da colesterol y ácido lanocérico.

Ruzicka intentando esclarecer la composición química del isocolesterol lo acetila y luego procede a la destilación fraccionada. Consiguió de esa manera separar cuatro

fracciones:

lanosterol	P.F.	140-141
deshidrolanosterol	:	P.F. 142-143,5
lanosterol	:	P.F. 156-157,5
agnosterol	:	P.F. 163,5-164,5

Warth resume la composición de la lanolina en el siguiente cuadro:

Composición química de grasa de lana neutra anhidra (Na I 35)

Esteres de colesterol y alcoholes superiores con ácidos grasos:
73%

(Relación 47,5% de alcohol para 56,7% ácidos grasos)

Esteres P.F. 43-55°	lanomirístico	$C_{14}H_{23}O_2$
	lanopalmitico	$C_{16}H_{32}O_2$
	lanosteárico	$C_{18}H_{36}O_2$
	lanoaraquídico	$C_{20}H_{40}O_2$
	lanocerótico	$C_{26}H_{52}O_2$
Acidos	lanopalmitico	$C_{16}H_{32}O_2$
Monohidróxidos	lanoaraquirico	$C_{20}H_{40}O_3$
36-36½ %	lanocetnico	$C_{30}H_{60}O_3$

Acidos			
dihidróxidos 2 a 3 %	lanocérico	$C_{30}H_{60}O_4$	102,5°
		$C_{32}H_{64}O_4$	103-104
Zoesteroles (10 - 11 %)	colesterol	$C_{27}H_{46}OH$	145-143°
	7-3 dihidrocoles- terol	$C_{27}H_{47}OH$	123-129°
	oxicolesterol	$C_{27}H_{44}(OH)_2$	
Alcoholes No saturados 8 %	docinfílico	$C_{10}H_{19}OH$	
	undecinfílico	$C_{11}H_{21}OH$	
	lanolin alcohol	$C_{12}H_{23}OH$	
	lano-octadecílico	$C_{18}H_{35}OH$	42-43°
Alcoholes saturados 8 %	cetílico	$C_{16}H_{33}OH$	50°
	carnaubílico	$C_{22}H_{45}OH$	63-69°
	lanílico	$C_{21}H_{40}(OH)_2$	73,5°
Acido grasos libres (val.neutral. 170): 1 %.			
	lanopalmitico	$C_{16}H_{32}O_2$	
	lanocerótico	$C_{26}H_{52}O_2$	73°

Alcoholes libres: 25 %.

alcohol corílico		$C_{26}H_{53}OH$
triterpeno	agnoterol	$C_{30}H_{47}OH$
alcoholes : 5%	lanosterol	$C_{30}H_{49}OH$
colesterol: 1%		

Lactosa : menos de 1 %

lanocerín (lanocen-lactone)	$C_{30}H_{53}O_3$	530.
-----------------------------	-------------------	------

Materias minerales (H_2O) : menos de 1%

Hidrocarburos : 1 a 2 %.

RIOS DE LA LANOLINA.

En Inglaterra los lavaderos de lana se encuentran en su mayor parte en el interior del territorio, en las proximidades de algún curso de agua que llega del mar luego de atravesar la zona fabril que riega.

Las aguas de lavado son llevadas a estos ríos, pero antes deben ser despojadas de la mayor parte de su materia orgánica. Si no se procediera así, habría un enorme desarrollo bacteriano en los deshechos que transporta el agua, con el consiguiente peligro de contaminación y de infección para la población de toda la zona.

Como la industria fabril inglesa es una de las más desarrolladas del mundo, la cantidad de lana que lavan y de grasa de lana que deben recuperar los lavaderos es muy grande. De aquí que sea en Gran Bretaña donde más se ha estudiado el aprovechamiento de este producto.

En las hilanderías las lanas deben ser lubricadas con aceites generalmente antes de hilarlas. Como producto de deshecho se obtiene un agua oleosa que puede ser mezclada ó no, con el agua de lavado.

Con estos productos trabajan de dos maneras:

- a) Recuperan la grasa de lana de las aguas de lavado y ob-

tienen la "grasa de lana directa".

b) Envían las aguas de lavado junto con las de hilado a una estación central, controlada por las autoridades, donde llegan las aguas de los establecimientos de toda la zona. De aquí se obtiene la "grasa de lana de cloacas".

La primera es la que se utiliza para obtener los productos refinados. La segunda que se obtiene en gran cantidad (en 1940 se obtuvieron 9000 toneladas) no tiene tanta aplicación.

Por lo general se la destila obteniéndose así: oleína de lana; estearina y brea de lana.

La destilación se realiza con vapor sobrecalentado durante 30-36 horas. queda entonces un residuo pegajoso y destilan las porciones siguientes:

(J.Fritsch)

20,76% de agua y pérdidas

4 % de esencias

45,54% de grasa de lana destilación.

15,47% de aceite verde

14,13% de pez.

El producto denominado de primera de destilación es nuevamente destilado dando un 96% de grasa redestilada y un 4% de pez. Esta nueva fracción de grasa se la deja en-

friar lentamente y se la abandona a 21^o C durante algunas horas. En estas condiciones precipita la estearina granulosa, mientras queda líquida la oleína.

Del aceite verde por una nueva destilación se obtiene oleína y estearina de 2^o presión.

El alquitrán o pez tiene utilización como lubricante en las hilanderías. La estearina se usa en jabonería y en curtimiento.

El gran consumo de combustible que exige esta destilación lo hace poco económico en las circunstancias actuales.

H. Berthier considerando el papel de la lanolina como impermeabilizante en el vellón de la oveja, pensó utilizar esta propiedad ensayando sobre tejidos. Es así que llegó a considerar a la lanolina como excelente impermeabilizante al aire y al vapor de agua.

La grasa de lana refinada y emulsionada con agua, es la base de los cosméticos y es ésta su aplicación actual más importante.

Bajo esta forma de lanolina forma parte preponderante de la mayoría de los productos de tocador, cremas, pomadas, jabones grasos, pastas para afeitar, preparados protectores del sol, alimentos de la piel, etc.

Esta utilización se explica porque la lanolina se absorbe con una gran facilidad por la piel, dilata los

poros de la epidermis y le comunica una flexibilidad a ninguna otra comparada.

En este sentido tiene importante aplicación terapéutica como vehículo de preparados para tratar afecciones de la piel.

La grasa de lana con menor grado de refinación tiene usos industriales importantes. Así, se agrega a los cueros para lubricarlos y darles flexibilidad.

También se utiliza como componentes de algunas fórmulas de "degrass"; sustancias oleosas a base de aceite de mamíferos marinos, utilizando para transformar las pieles en cueros.

Durante la guerra se utilizó como vehículo en pinturas para camouflage. Estas pinturas mostraron poseer alto poder corrosivo.

Agregada a los jabones retarda la oxidación, aumenta la espuma y mantiene un tenor de humedad que impide el requebrajamiento debido a la sequedad. Saint y Camplen han preparado un jabón de excelentes propiedades que se muele y moldea sin dificultades y no se pulveriza en el almacenamiento.

Para lograrlo saponifica la lanolina a 500° F y luego al jabón laminado le extraen el insaponificable con acetona y tricloroetano; bencina o tetracloruro de carbono.

Ultimamente se han hecho ensayos en

escala industrial para la obtención de alcoholes de la grasa de lana. El complejo de alcoholes encuentra uso como: plastificante en los adhesivos, agente emulsificante, base de ungüentos, preparados farmacéuticos y cosméticos en general. Para todas estas aplicaciones tiene la ventaja de no enranciarse.

En su fase experimental, está su utilización en el tratamiento de la lepra y el raquitismo.

La Asociación Inglesa para la investigación de la lana (Wool Research Association) ha dado las siguientes especificaciones para un complejo de alcoholes denominados "Hartolan".

Peso molecular medio : 37,7	Indice de acetilo : 123-133
p h : 5,7	Indice de iodo (Wijs) : 44-45,2
Indice de saponific. : 23	Colesterol : 23,2-34,1
Indice de insaponif. : 96-93	Isocolesterol : 10,8-12,9
Ceniza : 0,2-0,3	Punto de Fusión: 60-61°
Jabón : 1,3-2,3	Punto de inflamación: 393° F
Indice de ésteres : 2-4,3	Punto de combustión : 474° F
Indice de acidez : 1,1-2,5	Viscosidad Redwood (Nº1): 292° F
Color amarillo parduzco	Rotación específica : - 11,3

También se han hecho tentativas para obtener la grasa de lana la colessterina que tanta importancia tiene en la síntesis de vitaminas y hormonas. Dos métodos se han aplicado hasta ahora en escala industrial.

Uno es el proceso de Drejter y Conrad: en este proceso se saponifica la grasa de lana con hidróxido de bario; luego el insaponificable es extraído con distintos solventes orgánicos. El isocolesterol es extraído del precipitado mediante acetona caliente; el colesterol se obtiene tratando el precipitado con metanol caliente que disuelve también los alcoholes superiores. Se evapora luego el metanol y se realiza una serie de cristalizaciones en alcohol etílico hasta que se obtiene colesterol puro.

De el líquido madre por concentración adecuada se pueden obtener los alcoholes superiores cristalizados. M. Lipson ha ensayado el otro procedimiento industrial de obtención del colesterol, utilizando el método cromatográfico de adsorción selectiva.

Utilizó como adsorbente una torre de alúmina de 16 cm de largo por 2 cm de diámetro. Disolvió 10 gramos de grasa de lana en 400 de una mezcla hirviente de 60% de éter de petróleo (P.E 50° C) y 40% de benceno. Esta solución la hizo fluir lentamente a través de la torre de alúmina previamente mojada con el solvente. Finalmente lavó con 200 cc de solvente.

Los 4,4 cm superiores fueron descartados. Los 6,8 cm siguientes de la torre se sometieron a extracción con una mezcla en partes iguales de acetona y benceno caliente. Llevó el extracto a sequedad y lo sometió a dos cristalizaciones en alcohol metílico.

La sustancia cristalizada poseía
las siguientes características:

Punto de fusión : 137-139° C

(bancón): - 25,1°

P.F.del acetato : 1110-1120° C

C 82,62 %

H 12,04 %

El colesterol tiene 12% de H y 83,8%
de C.

Por este método se obtiene 6% de co-
lesterol de la cera de lana.

Dosaje de grasa en lanas argentinas

La cantidad de grasa varía mucho con el tipo de lana, condicionado a su vez por la raza a que pertenece el ganado.

Se hizo el análisis de varias muestras de lanas entregadas por la Dirección de Lanas del Ministerio de Agricultura. Se realizó la determinación en vellones de las cuatro razas más intensamente explotadas en el país:

Merino

Carriedale

Romney Marsh

Lincoln

Estas razas en ese orden representan tipos de lanas extra-finas, cruza-finas, medianas y cruza-gruesa.

La determinación se realizó sobre un peso conocido del vellón extrayendo la grasa con éter de petróleo durante 2 horas en aparato Soxhlet.

Los valores obtenidos fueron:

Raza	% grasa		
Merino	14,8	Romney Marsh	11,8
Carriedale	12,2	Lincoln	5,3

Métodos de desengrasado de lanas

Las lanas llevan un elevado porcentaje de impurezas que debe quitarse para hacerla textil. Según Ullmann estas impurezas pueden llegar a un 80% y consisten en 20 a 40% en sales de sudor y grasa de lana y en 20 a 40 % de cuerpos extraños llegados al vellón como polvo, arena y barro.

La Dirección de Lana del Ministerio de Agricultura de nuestro país da la siguiente composición de las lanas en el tipo fibra fina y gruesa.

En 100 gr de <u>fibra fina</u>		En 100 gr.do <u>fibra gruesa</u>	
Lana	45 gr		60 gr
Grasa de lana	15 "		6 "
Suarda	17 "		15 "
Arcilla	22 "		13 "
Mat.orgánicas	0,2 gr.		0,2 gr.

Las lanas con tales impurezas son sometidas a tratamientos especiales de lavado, ó bien a extracción con solvente adecuado con el objeto de industrializar la grasa.

Este último método carece de aplicación industrial ya que altera las condiciones de la fibra que queda quebradiza y poco flexible. El disolvente más conocido es el S_2S , pero presenta el inconveniente de adherirse tan fuertemente, que no se puede recuperar más que deteriorando la lana, lo que su-

code cuando se emplea el aire seco y caliente para eliminar el solvente.

Durante un tiempo se desengrasaba la lana por alcohol amílico pero la pérdida del disolvente era considerable. La nafta es también empleada para dicha extracción, siguiendo el principio del agotamiento al circular el disolvente que va enriqueciéndose de grasa. La nafta una vez saturada es redoxtilada en el vacío y la grasa lavada con agua caliente. Esta grasa así obtenida posee un 5 a 7% de ácidos grasos, lo que disminuye su valor comercial.

En general cualquiera fuese el disolvente usado, la grasa obtenida por extracción directa de la lana contiene solo las materias naturales de la fibra, es decir: ácidos grasos libres, éteres neutros, alcoholes libres, mezclados con sales de potasio y ácidos grasos. La grasa así obtenida es de un color marrón amarillento ó verdoso y olor característico.

El desengrasado de lanas mediante el método de lavado es el que actualmente se usa y consiste en someter la fibra al lavado con agua calentada a 40-50° C conteniendo jabón y soda en proporción que depende de la riqueza en grasa. El agua usada debe ser de 02 hidrométrica para evitar la formación de jabones alcalinotórricos y toda coagulación.

El lavado en las grandes industrias se verifica en levitanos de 30 a 35 metros de longitud. En ellos los recipientes empapadores y lavadores van unidos a un sistema

de 4 ó 5 depósitos puestos uno a continuación del otro. La lana es conducida por los dientes de varios rastrillos através de los distintos depósitos, a cuyo final cada vez y por medio de un elevador se conduce sobre una mesa sin fin, de listones. Finalmente pasa la lana por la instalación desecadora.

El depósito empapador y por los inmediatos desengrasantes, contienen jabón y álcali en cantidades decrecientes. El último depósito está lleno de agua pura y fría.

Dosaje de grasas en las aguas de lavado

Con el método de lavado de Luna antes citado quedan las aguas residuales con cierto porcentaje de grasa útil para su industrialización.

Respecto a la determinación cuantitativa de dicha grasa en las aguas de lavado no se ha encontrado en la literatura técnica, un método que trate específicamente este problema.

Los distintos ensayos fueron realizados en muestras de agua de varios lavaderos.

La técnica operada fue la siguiente: 150 c.c. de agua de lavado fue llevado a seco en cápsula de porcelana al baño maría y completada la sequedad a estufa a 100-110° durante 1 hora. Se lleva el residuo a un cartucho extractor Soxhlet y se efectúa la extracción durante horas con 100 c.c. de éter de petróleo.

El extracto etéreo se destila a baño de agua, quedando las últimas porciones de solvente retenidas en el residuo graso. Para su total eliminación se lleva a estufa a 100-110°.

Los resultados obtenidos en doble ensayo con este método no han sido precisos.-

Uno de los inconvenientes posibles del método es el problema de la retención del solvente por el residuo graso que lleva a alterar los resultados.

Es de hacer notar, que separadamente se verificó la curva de destilación del solvente comprobando que la fracción mas pesada destilaba a 80° C. De modo que, como se calienta la solución a 100-110°, resta atribuir dicho inconveniente a un fenómeno de retención por la grasa.

Se ensayó la total eliminación por arrastre con vapor de agua, pero tratándose de un análisis cuantitativo en pequeñas cantidades de grasa, las pérdidas ocasionadas por proyecciones resultaban considerables.

El método más satisfactorio resultó el siguiente: Una vez eliminado la mayor parte posible del éter por destilación, se llevó el residuo en cápsula a evaporación mediante un baño de arena facilitando la eliminación del solvente por insuflación de aire. Por último se llevó a peso constante a estufa a 100-110°.

Aunque mejorados los resultados en distintos ensayos no se llegó a concordar datos.

Otro posible inconveniente del método es la pequeña disolución del jabón existente en el residuo, por el solvente.

Para salvar este inconveniente del método se trabajó de este modo: Hecha la extracción etérea se llevó la solución grasa a una ampolla de decantación y lavó con una solución acuosa alcohólica al 50% con el objeto de disolver en ella las trazas de jabón existentes.

La presencia de emulsiones molestas entre ambas capas se eliminó por simple calentamiento.

La grasa exenta de jabón se llevó así a eliminación del solvente con la modificación antes indicada, es decir, que se destiló la mayor parte posible del éter y el resto se llevó a cápsula sobre baño de arena ayudando la evaporación con aire.

En una serie de tres ensayos sobre la misma muestra teniendo en cuenta dichas modificaciones se llegó a obtener datos precisos.

	Vol. Agua de Lav. c.c.	Grasa obtenida	Grasa en agua
1º Ensayo	150 c.c.	0,733	0,436
2º Ensayo	150 c.c.	0,790	0,50
3º Ensayo	150 c.c.	0,82	0,52

Los datos anteriores corresponden a muestras de agua procedente del lavadero de lana "Piccaluga" de la ciudad de Buenos Aires.

En otras muestras más rica en grasa y procedente del lavadero Frigorífico Swift de La Plata, se obtuvo los siguientes datos:

•	Volumen de agua de lavado	Grasa extraída	§ Grasa en Agua
1 ^o Ensayo	150 c.c.	1,198	0,79
2 ^o Ensayo	150 c.c.	1,167	0,778
3 ^o Ensayo	150 c.c.	1,152	0,775

Grasa de lana en los barrores residuales.

En algunos lavaderos de los cuales se extrajeron muestras de agua de lavado, hay una instalación de piletas de decantación donde se estaciona el agua antes de enviarla a las cloacas.

En esas piletas sedimenta la porción más pesada de limo y arcilla.

Suponiendo que las partículas en suspensión, tuvieran adherida una película de materia grasa, se hizo un análisis de los barrores de las piletas.

El contenido en grasa hallado en varios ensayos dió un valor medio de 5.8 gr. %, cifra que es apreciablemente más elevada que la de grasa en las aguas, de modo que pueden ser los barrores una fuente de materia prima de elevada concentración.

La grasa obtenida tenía un color más oscuro que la recuperada del agua, y esa coloración no se aclaró luego del tratamiento con potasa alcohólica.

No es necesaria la acidificación y posterior neutralización que requieren las aguas de lavado. Las operaciones unitarias son dos únicamente:

- a) Secado de los barrores.
- b) Extracción de la grasa.

La primera operación es muy simple ya que por escurrimiento y exposición en capa delgada al aire libre, pierden casi toda el agua, debiendo eliminarse por calentamiento

la última porción.

La extracción se realizó sin ninguna dificultad con el mismo material descrito en el tratamiento de las aguas.

A las ventajas citadas en este método se le oponen los inconvenientes siguientes:

Es un barro de alta densidad, exigiendo su manipuleo un consumo de potencia considerable.

Por estar constituido por partículas muy pequeñas es sumamente adherente y demanda un esfuerzo mayor su cuarteo y manipulación.

Además, durante la extracción exige un mayor gasto de calor por su gran masa y baja conductividad térmica.

Por otra parte, la cantidad de barro depositada es pequeña con respecto al total de agua de lavado, restringiéndose así la cantidad de lanolina que puede producirse.

En conclusión, es un método de obtención de lanolina sencillo, para recuperación en escala relativamente reducida y puede dar exitoso resultado con tal que el vapor pueda ser obtenido con poco costo.

Agua de lavado como primera materia de recuperación de grasas de
lana

De las tres fuentes de extracción citadas anteriormente, puede considerarse las aguas de lavado de mayor importancia industrial.

En lo que respecta a la recuperación de la grasa mediante extracción directa de la lana con solventes adecuados, como quedó expresado ya, tiene el grave inconveniente de dejar la fibra quebradiza y poco flexible, restándole valor industrial.

En cuanto a los barros residuales, se ha visto que quedan con una alta concentración en grasas, 5,85 de modo que puede considerarse como fuente de extracción. Por otra parte es ventajosa en lo que respecta al menor número de operaciones, ya que se evitaría dos etapas: acidificación y separación posterior de los ácidos grasos por neutralización.

Presenta en cambio el inconveniente de su difícil manipulación por ser un barro muy adherente y de alta densidad, requiriendo además su trabajo un mayor consumo de potencia.

La recuperación en las aguas de lavado, puede considerarse en cambio, más ventajosa si se tiene en cuenta la facilidad de operación, sobre todo si se utiliza el método de centrifugación.

Además, constituyendo las aguas de lavado un producto de deshecho, la recuperación de una sustancia en estas condiciones, siempre llega a adquirir una importancia industrial considerable.

Extracción de la grasa de lana del agua de lavado.

El agua de lavado de lanas es hoy la fuente industrial de extracción de lanolina.

Cabe distinguir dos tipos de agua: aquellas de los leviatanes que consisten esencialmente en soluciones jabonosas teniendo en suspensión la grasa emulsionada y las aguas más puras resultantes del lavado de lana hilada.

Las primeras son las que se utilizan para recuperar grasa de lana y sobre ella se realizó el presente trabajo.

Las segundas no llevan consigo lanolina, sino una pequeña cantidad de lubricante con que se trata la lana antes de hilarla: aceite de foca, de pescado y principalmente en la actualidad, lubricantes derivados del petróleo.

Los establecimientos fabriles que lavan o hilan la lana, eliminan estas dos aguas por un mismo conducto. La grasa de lana recuperada de esta mezcla de aguas, será evidentemente más impura y no servirá para obtener lanolina de alta refinación.

Métodos de recuperación.

Los métodos empleados pueden ser clasificados en métodos puramente químicos y métodos mecánicos o de centrifugación.

Dentro de los primeros merece especial

mención el método de precipitación mediante ácidos minerales.

Esta técnica fué la primera en ser utilizada y aún en la actualidad especialmente en Inglaterra se emplea en gran escala.

Como otro método químico en la bibliografía se cita el de precipitación de las aguas de lavado con solución de Cl_2Ca . Los jabones sódicos se transforman en cálcicos arrastrando la totalidad de la grasa y de impurezas.

Se decanta el agua y el precipitado conteniendo el jabón insoluble es tratado con HCl diluido, que descompone el jabón y separa ácido graso y grasa de lana bruta.

En el presente trabajo se ha estudiado el método de precipitación mediante ácidos minerales.

El objeto de este tratamiento es descomponer mediante H_2SO_4 concentrado los jabones contenidos en el agua, en los ácidos grasos respectivos, los que al precipitar se separan en grumos arrastrando la casi totalidad de la materia grasa.

Para su mejor estudio puede considerarse por separado las distintas fases del trabajo:

- a) acidificación
- b) separación del precipitado
- c) extracción de la materia grasa.

a) Siendo el agua de lavado un sistema complejo, la acidificación deberá hacerse estudiando sus componentes y el comportamientos de los mismos:

El agua de lavado de lanas es un sistema heterógeno constituido principalmente por:

grasa de lana en suspensión

jabón de sodio

carbonato de sodio

sales solubles de potasio y

ácidos grasos orgánicos superiores.

materias minerales en fina suspensión (arcillas)

materias minerales más gruesas que sedimentan por decantación

materias orgánicas varias (productos queratínicos de descamación, suciedad de origen vegetal, etc.).

Es completamente turbia, más ó menos oscura según la cantidad y características de la suciedad contenida. Cuando se deja decantar se aclara algo por sedimentación de la fracción mineral pesada.

Su reacción alcalina, favorece la emulsión de la grasa, que se rompe al acidificar, separándose en dos capas más ó menos bien definidas: agua y sustancias solubles en ella y sustancias insolubles que arrastran la grasa.

De estas consideraciones resulta que al acidificar se debe tener en cuenta dos propósitos:

- 1º.- que el ph sea llevado a un valor suficientemente bajo para producir la coagulación de la emulsión.
- 2º.- que la acidificación se haga en condiciones tales que los ácidos grasos liberados puedan ponerse

en contacto con la lanolina presente.

1º.- Para lograr lo primero, se debe añadir el ácido (se usa H_2SO_4 comercial 66º Bé) hasta lograr la reacción ácida al tornasol. A pesar que entonces los ácidos del jabón ya están liberados se debe seguir agregando sulfúrico porque la suspensión de arcilla no precipita aún.

Recién cuando la acidez llega a 4/1000 aproximadamente se observa que empieza a flocular las partículas terrosas.

Se suspende entonces el agregado de ácido y en poco tiempo, (media a una hora) se separa la arcilla insoluble que lleva la materia grasa y resta el líquido límpido.

Generalmente el insoluble se separa en su mayor parte en una capa superior, mientras que la porción de partículas terrosas pesadas van al fondo.

No es posible dar una proporción entre el volumen de agua de lavado y el ácido a gastar. Depende de la alcalinidad de cada agua usada y aún después de llegar al punto neutro hay algunas aguas que requieren un agregado mayor del 4/1000 para flocular. Esto se debe probablemente a la presencia de mayor o menor cantidad de sustancia orgánica que favorece la estabilidad de la emulsión y a la distinta densidad o diámetro de las partículas arcillosas.

2º.- El segundo propósito se logra por la acción combinada de la agitación del líquido y el agregado lento del ácido. De este modo se consigue que los ácidos grasos libres se pongan en

contacto con la lanolina y la arrastren al precipitar.

Además por la agitación se evita la carbonización de la materia orgánica por el ácido concentrado.

b) Separación del precipitado.- Se han realizado un estudio sistemático de los distintos métodos de separación del precipitado formado. Esta separación se logra sólo en determinadas condiciones de trabajo por las características propias del insoluble.

Por una parte, la materia grasa obstruye los poros del papel; mientras que las partículas finas atraviesan fácilmente muchos medios filtrantes.

Se ha ensayado la filtración con embudo común a presión atmosférica empleando papel Watman N°1, método que si bien es aceptable ya que retiene todo el precipitado falla por la lentitud de escurrimiento(24 horas).

Los ensayos de filtración al vacío se hicieron con filtro Büchner conectado a una bomba de vacío.

Usando papel de filtro en el Büchner, se hizo un primer ensayo que no tuvo éxito puesto que obturaba rápidamente el papel con el pasaje de pequeña porción del líquido.

Como la causa de este inconveniente es la formación de una película grasa que impermeabiliza el papel, se pensó sustituirlo por otro elemento filtrante que ofreciera mayor superficie de filtración.

Se preparó un filtro con arena dispuesta en capas superpuestas de distinto tamaño de grano.

La arena gruesa se colocó sobre la porcelana del Büchner y la más fina sobre la parte superior. No dió resultado pues el barro atravezaba la capa filtrante, y por otra parte también se producía rápido descenso de la capacidad de filtración.

Se realizó también un ensayo para filtrar a través de una capa de aserrín, aunque se obtuvieron mejores resultados no puede considerarse práctico ya que el rendimiento no superaba el 40 %.

Se ensayó finalmente la acción de los llamados auxiliares de filtración, que son sustancias minerales, caolínes casi siempre, que se agregan como carga inerte a la sustancia a filtrar.

Se encuentran pulverizados en granos de distintos diámetros según el tipo de filtrado a realizar.

Generalmente se pone una capa del ayudante de filtración sobre el elemento filtrante y el resto se agrega a la sustancia a filtrar, agitando continuamente de modo de dispersarlo con homogeneidad por todo el líquido. Al realizar la filtración el auxiliar queda junto con la torta obtenida.

En los ensayos se utilizó el producto llamado Celite de Duperial. No se obtuvo mejora apreciable en la filtración. El celite es posiblemente de grano muy fino para este tipo de filtrado.

No se pudo encontrar en el comercio auxiliares de filtración en series decrecientes según su granulado para hacer un estudio prolijo de esta técnica.

Por último se ensayó la separación

sobre la superficie del líquido durante la acidificación.

Es de hacer notar que para utilizar este método la acidificación debe ser menor que cuando se quiere separar el sólido por coagulación de la emulsión. En efecto cuando se inicia el agregado de ácido no hay formación de espuma en forma apreciable, comienza a hacerse mas intensa hasta alcanzar el máximo, poco después del punto neutro.

De ahí en adelante a cada nuevo agregado de ácido se va quebrando, hasta que al llegar al 4 por mil prácticamente no hay espuma y toda la materia grasa está en forma de grumos.

Los ensayos realizados con este método pueden considerarse buenos en lo que se refiere a la facilidad de operación, pero los rendimientos son de un 50 a 55 %.

Es posible que la pérdida de grasa resida en la capa de barro que sedimenta al decantar el líquido.

En efecto se observó que retenían de un 20 a un 30 % del contenido total, haciendo la extracción grasa de los barro.

Para recuperar los barro se procedió del modo siguiente: una vez acidificada el agua y producida la espuma por la corriente de aire, se deja reposar durante media hora aproximadamente. Se observa la separación de una capa sobrenadante de espuma con el concentrado de grasa, y otra inferior de barro, quedando el líquido intermedio muy limpio. En estas condiciones se sifona el líquido hasta que las capas de grasa y barro se unan. Obte-

nido el insoluble se procede a efectuar la tercera fase o sea la extracción de la grasa .

c) Extracción de la materia grasa

El insoluble constituido por grasa de lana, ácidos grasos y barros, se somete a la extracción mediante solvente orgánicos. Se ha ensayado la extracción en frío y en caliente con solvente SHELL Nº5 .

Para someter el precipitado a la acción del solvente necesita ser previamente secado para favorecer el contacto directo con la grasa.

En los precipitados obtenidos por los métodos de filtración es suficiente el secado a 100°, mientras que en los recogidos por formación de espuma , deben ser evaporados a fuego directo con calentamiento suave para eliminar la porción de agua que arrastran.

Se ha practicado la extracción en frío , método que presenta ventaja en lo que respecta al costo de la operación , y al menor riesgo en el trabajo ya que el solvente usado es muy inflamable.

Se realizó el ensayo poniendo el precipitado en contacto directo y por agitación con porciones sucesivas de solvente. Por decantación , las impurezas y barros insolubles quedan en el fondo.

Un inconveniente del método es el prolongado tiempo de contacto en que debe quedar el solvente con la grasa para su extracción , y por otro es el hecho de que pase el solvente el polvo fino arcilloso que luego es difícil de retener por

filtración.

Tales inconvenientes fueron salvados efectuando la extracción en caliente. Los ensayos se realizaron en un extractor tipo Soxhlet que permitió trabajar con cantidades de insolubles mayores que la capacidad del tipo de extractor corriente.

Dicho aparato se ilustra en la figura N°1.

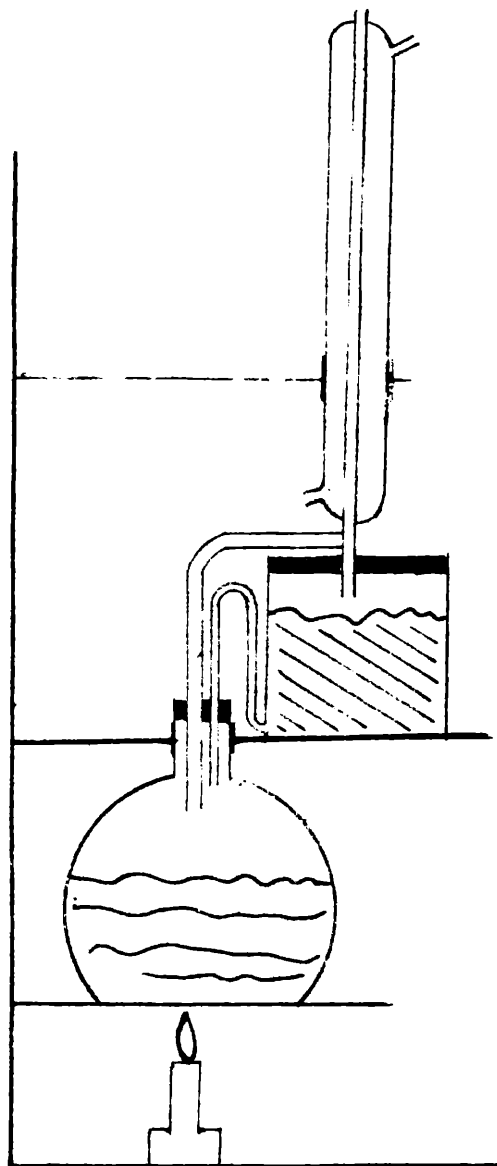
Efectuada la extracción queda en el solvente los ácidos grasos provenientes de los jabones y la grasa de lana. Siendo esta última difícil de reaccionar en las condiciones ordinarias de la saponificación se la separa de los ácidos grasos por acción del hidróxido de potasio en solución alcohólica. Efectivamente, al actuar una solución de hidróxido de potasio sobre la mezcla de grasas, da lugar a la formación de jabones solubles provenientes de los ácidos grasos y deja inalterable a la grasa de lana. Se efectuó la neutralización tratando la solución bencínica de la mezcla grasa con una solución alcohólica de hidróxido de potasio 30° Bé y se llevó a ebullición con refrigerante a reflujo, para favorecer el contacto del ácido graso con el álcali.

Con el objeto de disolver los jabones se agregó aún en caliente, solución acuosa alcohólica al 50% agitando la mezcla con movimiento rotatorio.

Después de decantar en ampolla se observó la presencia de una gruesa capa de emulsión en forma de flóculos entre las dos fases bencínica y alcohólica.

La capa de emulsión resultó ser estable frente al alcohol amílico y glicerina, a los electrolitos (ClNa) y al calor.

EXTRACTOR



Nº 1

Separadamente se probó que una solución bencínica de lanolina vexenta de jabón y otra acuosa alcohólica puestas en contacto y por agitación dan ya lugar a una emulsión, pero mucho menos abundante que en el caso anterior. Se prueba con ésto, que la presencia de jabón alcalino acentúa notablemente la formación de aquellas emulsiones. Siendo así se pensó evitarla reduciendo la cantidad de jabón puesta en contacto con la solución bencínica de grasa.

La modificación operada fué la siguiente: El agua de lavado se acidificó del modo ya fijado y el precipitado obtenido de ácidos grasos, lanolina y barros, se tomó con alcohol y se neutralizó con solución alcohólica de KOH 30% Bó, se llevó luego a ebullición media hora.

Al evaporar el alcohol quedó un residuo conteniendo jabones potásicos y grasa de lana, que se llevó a extracción con bencina. En estas condiciones el solvente llevará disuelto la grasa de lana y la pequeña cantidad de jabón que es capaz de disolverse en la bencina.

Es decir, que ahora la cantidad de jabones alcalinos será mucho menor que en el caso anterior, donde teníamos el total de jabón resultante de neutralizar los ácidos grasos en la solución bencínica de lanolina.

Así resultó que, al lavar con la solución acuosa alcohólica la emulsión formada era menor sin llegar a evitarse del todo.

En otro ensayo se pensó eliminar el problema de emulsión reemplazando el KOH por $(OH)_2Ba$ y obtener de este modo jabones insolubles que se separaran por simple decantación.

Por causas no determinadas aparecía en varios ensayos al calentar para favorecer el contacto de las soluciones, una masa gelatinosa que hacía imposible la separación de las capas.

Finalmente repitiendo el primer ensayo se trató de modificarlo en el sentido de evitar la agitación violenta que produce en el líquido, por sí misma la ebullición.

El ensayo se realizó llevando la mezcla de potasa alcohólica y solución grasa, a calentamiento suave, 60° , durante media hora para favorecer la disolución de los ácidos grasos en el alcohol.

Agregada la solución acuosa alcohólica de lavado, se llevó a ampolla y agitó con movimiento rotatorio. La formación de emulsiones se vio disminuida más que en los ensayos anteriores y los resultados obtenidos en varias determinaciones fueron concordantes.

Al estudiar las características de la grasa obtenida con el primero y último ensayo se verificó que el índice de acidez era igual en ambas condiciones.

De modo que para neutralizar la grasa, en todos los ensayos precedentes fué suficiente calentar las soluciones a temperatura menor que el punto de ebullición del alcohol.

La última etapa del tratamiento es la evaporación del solvente que se efectúa en su casi totalidad por simple destilación y el resto que queda retenido es eliminado con inyección de aire para remover la masa.

De todos estos métodos y sus variantes se realizaron ensayos por duplicado.

Las tablas siguientes han sido confeccionadas con los datos obtenidos en las distintas experiencias, en las que se procedió de según esta técnica:

El agua de lavado de las distintas muestras fué acidificada con H_2SO_4 concentrado hasta 4/1000. Se sometió a los distintos medios filtrantes. Cada uno de los precipitados fueron extraídos en caliente con solvente Shell Nº 5 durante 3 horas.

Los extractos bencénicos de ácidos grasos y lanolina fueron neutralizados con solución alcohólica de KOH 30° Bé y llevado a calentamiento de 60° durante media hora.

Lavados los extractos con solución hidroalcohólica al 50%, se obtuvo la grasa por evaporación del solvente.

Las cantidades de grasa obtenida sirven como índices comparativos de la eficacia de los distintos medios filtrantes:

	Tipo de filtro	Grasa % en agua	Vol. en lts. del agua	Grasa extr.	Rendimiento del método
1 ^o Ensayo	Papel de filtro	0,78	2,750	16,50	77 %
2 ^o Ensayo	Papel de filtro	0,78	3	17,10	79 %
1 ^o Ensayo	Aserrín	0,53	2	4,5	43 %
2 ^o Ensayo	Aserrín	0,53	2	4,1	40 %
1 ^o Ensayo	Filtro prensa	0,56	10	38	68 %
2 ^o Ensayo	Filtro prensa	0,56	10	39,10	70 %

Los ensayos realizados separando el precipitado por espumados quedan definidos por los datos de la tabla siguiente:

		Grasa % en agua	Vol. en lts. del agua	Grasa extr.	Rendimiento del método
1 ^o Ensayo	Espumado	0,58	2	6,38	55 %
2 ^o Ensayo	Espumado	0,58	2	6,14	53 %

Como queda dicho anteriormente, las pérdidas de grasa se debió a la retención de la misma en los barroes que sedimentan. Analizando la grasa en los barroes pudo llegarse a los siguientes resultados:

	Grasa % en agua	Vol. en lts. del agua	Grs. Grasa en la espuma	Grs. Grasa barroes	Rend. del método
1 ^o Ensayo	0,69	2	7,12	4,10	80
2 ^o Ensayo	0,69	2	7,72	3,80	82

Efectuando luego el ensayo con recuperación de la espuma y barro por sifonado de la capa de agua intermedia, se llegó a los datos siguientes:

	Grasa % en agua	Vol. en lts. del agua	Grasa e extraída	Rendimiento del método
1º Ensayo	0,69	2	10,35	75 %
2º Ensayo	0,69	2	9,78	71 %

Como dato ilustrativo de la eficacia en la extracción de la grasa con los métodos en frío y en caliente se dan los siguientes valores, obtenidos en ensayos en los que se ha recuperado sólo la espuma.

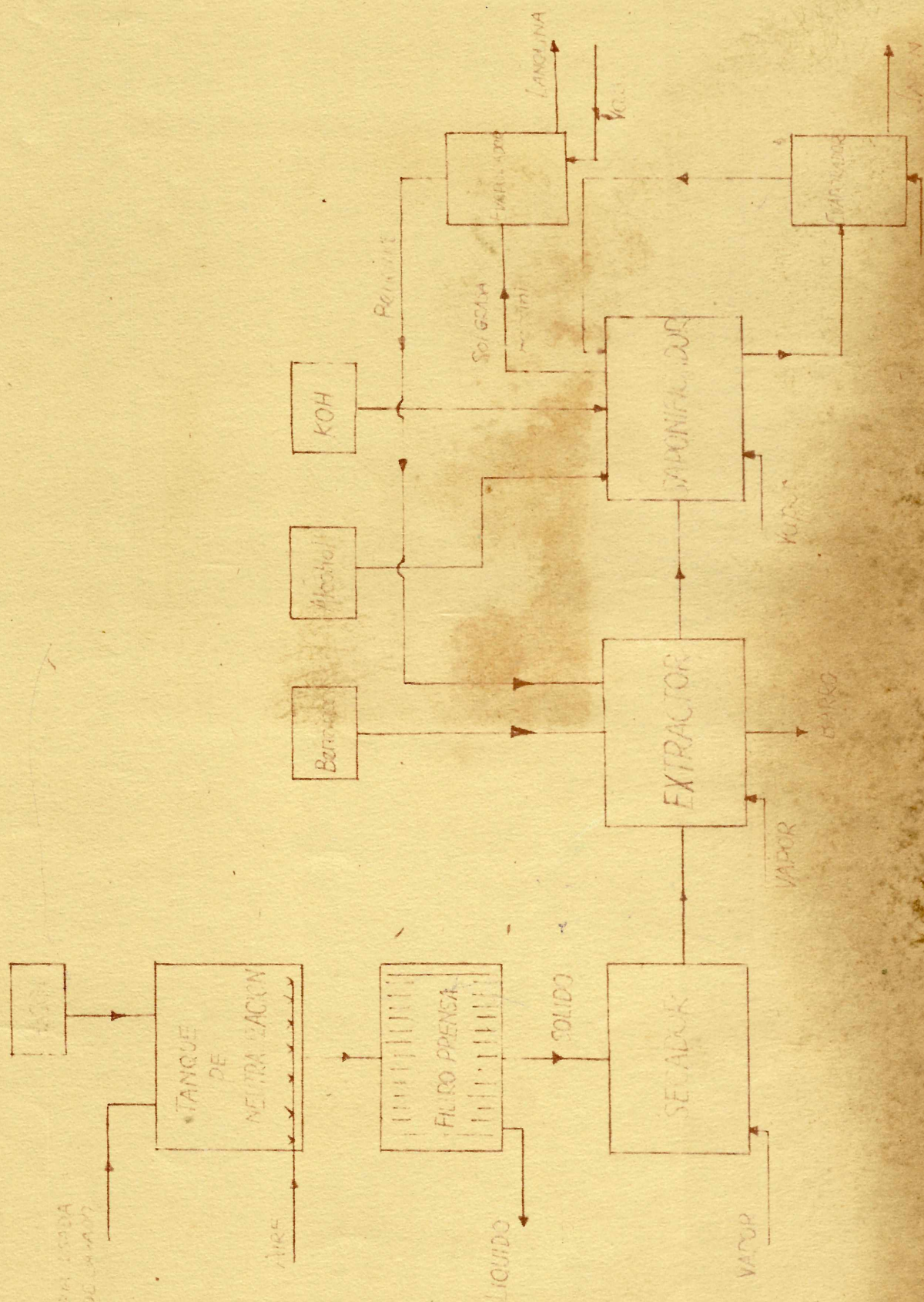
	Método de extracción	Grasa % en agua	Vol. en lts. del agua	Grasa extr.	Rendimiento del método
1º Ensayo	En frío	0,58	2	6,03	52 %
2º Ensayo	En frío	0,58	2	6,63	59 %
1º Ensayo	En caliente	0,58	2	6,38	55 %
2º Ensayo	En caliente	0,53	2	6,14	53 %

Se observa que el rendimiento en grasa es semejante en ambos métodos, siendo, bajo el punto de vista práctico, más eficaz la extracción en caliente, como quedó expresado en el capítulo que corresponde.

Estudiando las características físicas y químicas de la grasa obtenida en estos ensayos se llegó a los siguientes datos:

Color	:	marrón sucio
Olor	:	penetrante fuerte
P.Fusión	:	45 ° C
I.Acidez	:	0 - 1
I.Iodo	:	24,10
I.Saponif.	:	140

RECUPERACIÓN DE LANOLINA POR EL METODO ACIDO



Extracción de la grasa de lana por Centrifugación

La fuerza centrífuga que con tan señalado éxito se ha introducido en la tecnología industrial, puede utilizarse ventajosamente en la recuperación de grasa de las aguas de lavado.

Para este fin se recurre al uso de máquinas centrífugas que aumentan 13.500 veces la fuerza de la gravedad, accionadas con motor eléctrico.

Estos equipos separan el agua de lavado en sus constituyentes de distintas densidades, es decir: barro, agua y grasa.

En el mercado existen dos tipos de centrífugas: las de "De Laval" y las "Sharples"; aunque difieren en su diseño y cada marca tiene una serie de modelos adaptados a cada uso específico, el principio de su funcionamiento es el mismo: el líquido es introducido por la parte inferior de un cilindro rotor que gira alrededor de 20.000 revoluciones por minuto y se descarga continuamente por la parte superior.- Siendo la fuerza centrífuga proporcional a la masa, las partículas de más densidad se ubican en la periferia y las menos densas en anillos concéntricos según sus densidades decrecientes.

De modo que, luego, por conductos adecuados de descarga, van separándose por el extremo de salida los distintos componentes de la mezcla.

La figura que va a continuación corres-

ponde al tipo de "Super-centrífuga Sharples" utilizada en el ensayo.

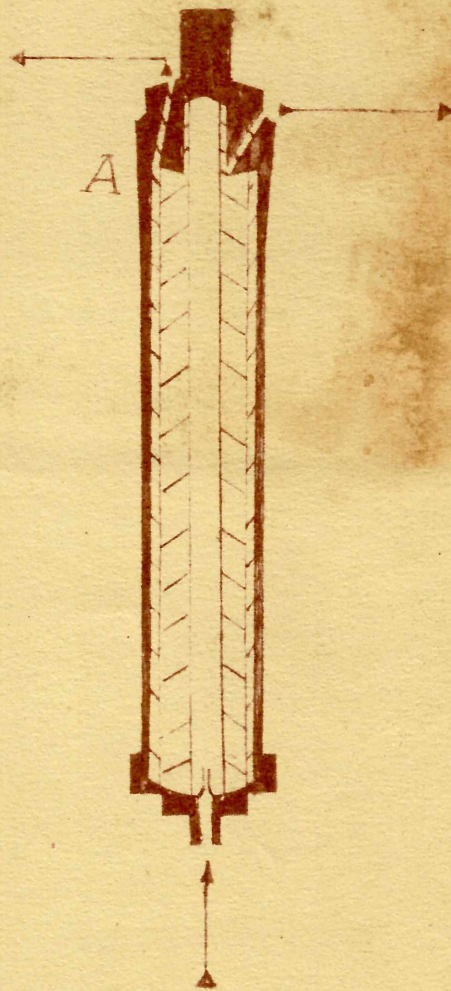


Cuando se trata de separar dos líquidos de distintas densidades que es el caso que nos ocupa, se usa el cilindro tipo "separador" de dos bocas de salida, existiendo también el tipo de "clarificador" de una sola salida y el tipo "Batch" sin descarga.

El esquema N° 3 representa un corte del rotor "separador" utilizado en el ensayo de extracción de lanolina.

En realidad el modelo ilustrado es de trabajo continuo, siempre que se trate sólo de separar dos líquidos de distintas densidades, pero, cuando hay un sólido

CORTE DEL ROTOR SEPARADOR DE
LA CENTRIFUGA SHARPLES



Nº 3

presente, como ocurre con los barro de las aguas de lavado el trabajo es discontinuo, pues llega un momento que el barro obtura el orificio A y es necesario descargarlo.

Este inconveniente ha sido resuelto en los últimos modelos de centrífuga tipo "Autoyector" presentado por Sharples, el cual mediante un receptor de barro deslizante se eliminan intermitentemente en forma automática. De dicho modelo Autoyector se encontró referencias en catálogos, pero no existe actualmente ninguna unidad en el país.

En el ensayo experimental realizado se trabajó con la centrífuga Sharples tipo laboratorio con una velocidad de 22.000 r.p.m. y una caudal de 10 litros/hora.

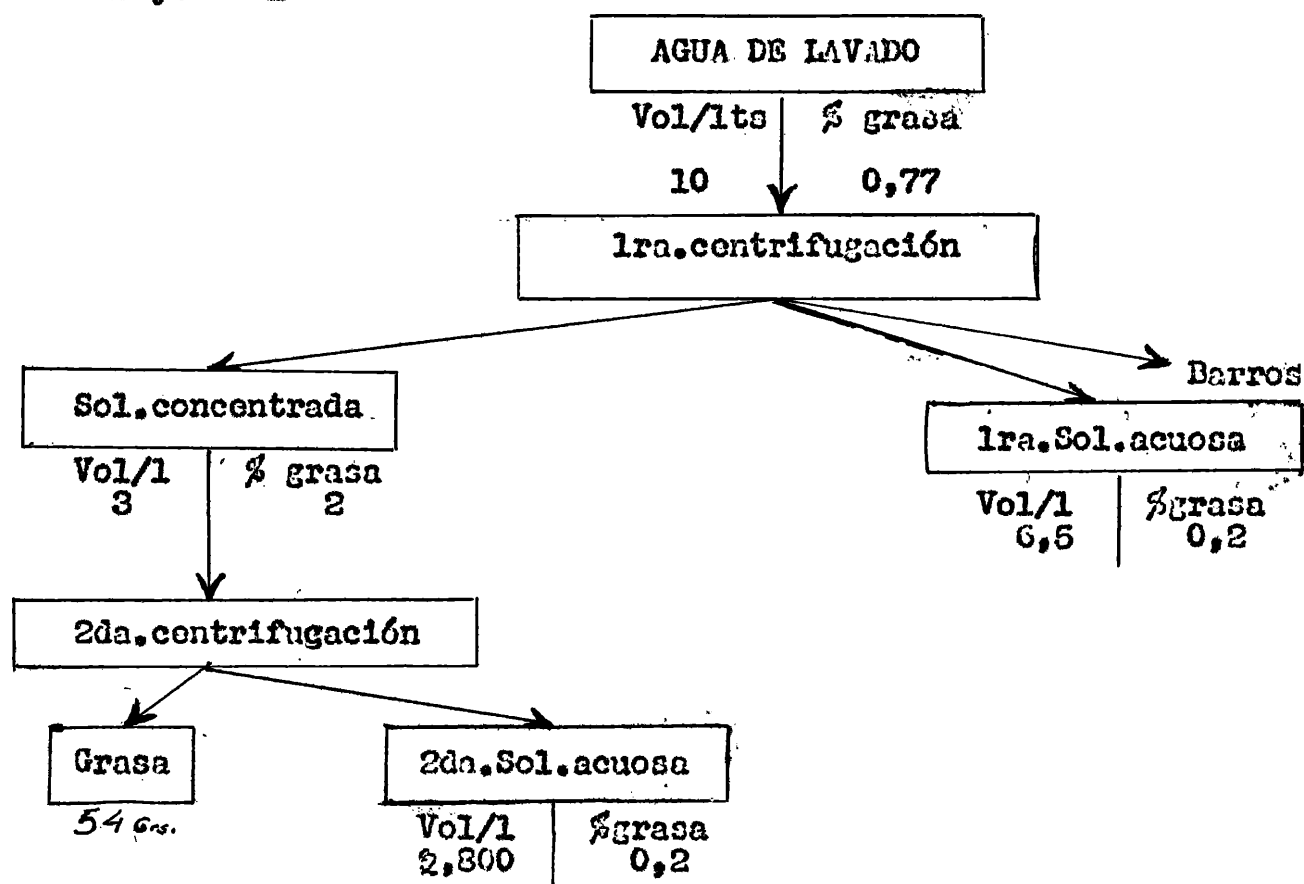
Para conseguir mayor amplitud de utilización del aparato, el rotor cierra en su parte superior con anillos intercambiables numeradas del 1 al 10. El Nº 1 tiene un diámetro interno mayor que los demás anillos, siendo el Nº 10 el de menor diámetro. Cuando la diferencia de densidad entre los líquidos a separar, es grande, se usan los primeros números y cuando es pequeña, los últimos. Para el ensayo de agua-lanolina se mostró el más eficaz el Nº 9.

Después de varios ensayos para establecer las condiciones adecuadas del método, es decir, régimen de alimentación, velocidad de rotación, número de anillo a emplear y temperatura del agua, se trabajó con los siguientes valores:

Diez litros de agua de lavado a 45° C fué pasado por centrifuga en el tiempo de 1 hora. Se obtuvieron dos porciones: una solución acuosa más pobre en grasa y otra solución concentrada de lanolina. Pasando este concentrado por segunda vez separó por un lado la grasa y por otro la solución acuosa con cierta cantidad de lanolina.

Los volúmenes y riqueza en grasa de las soluciones son las siguientes:

Ensayo Nº 1



	1º Ensayo	2º Ensayo	3º Ensayo
Tem.del agua	45º C	45º C	70º C
Grs.Grasa en 10 lts.agua	77 gr	65	65
Grs.Grasa bruta obtenida	54 gr	47,45	48,75
Grs.Grasa de 1ra.sol.ac.	13	11,5	9
A Grasa de 2da.sol.ac.	5,6	2	1,5
Pérdidas sin determ.	4,4	4	5,75
Rendim.del método	71%	73%	75%

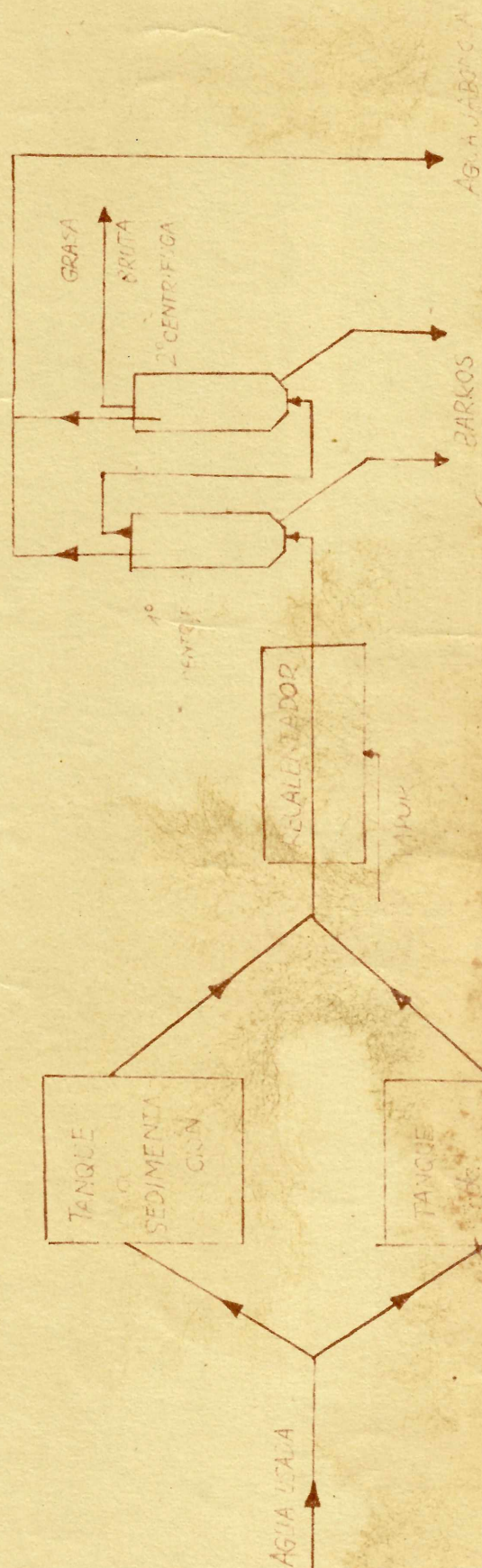
Durante el pasaje del líquido fué necesario descargar una vez el barro del cilindro lo que motivó cierta pérdida del líquido.

Observación del ensayo:

a).- La influencia de la temperatura de trabajo no es marcada pues en un 2do.ensayo realizado a 70º C se obtuvo valores aproximados. Basta trabajar por encima del punto de fusión de la grasa de lana.

b).- Para evitar la acumulación de barro es conveniente dejar decantar el agua de lavado y pasar luego el líquido sobrenadante. Este sistema de trabajo trae aparejado el inconveniente de instalar tanques auxiliares de decantación y un sistema de calentamiento, ya que el agua de lavado se enfría en el tanque. Del leviatán sale a una temperatura óptima para la centrifugación (43 a 57º C aproximadamente).

RECUPERACION DE LANOLINA POR EL METODO DE CENTRIFUGACION



solventar la lanolina en bencina y tratar la solución con ácido tánico o acetato de plomo; agregar luego alcohol etílico provocando de este modo la precipitación completa de las materias nitrogenadas. A continuación neutralizar con hidróxido de sodio los ácidos grasos y finalmente evaporar la capa etérea.

En los ensayos efectuados en el laboratorio, la sola acción de 1 KOH alcohólico permitió separar la mayor parte de la materia colorante. Se concentra éste en una capa oscura que se forma en el límite entre la faz bencínica y la alcohólica.

La materia colorante es muy sensible al calor y excediendo los 110° se vuelve rápidamente más oscura. Si esto ha ocurrido la decoloración posterior es muy difícil.

Luego del tratamiento alcalino, resta realizar una decoloración y desodorización final.

Se han propuesto numerosos procesos para estos fines. El blanqueado se realiza tratando la grasa con un agente oxidante que decolora los compuestos coloreados presentes. Los más aconsejables: cloro, anhídrido sulfuroso, peróxido de sodio, agua oxigenada, permanganato de potasio en solución ácida, bicromato de potasio, etc.

En los ensayos realizados se obtuvieron muy buenos resultados con el uso del agua oxigenada y amoníaco.

El desprendimiento de oxígeno nascente se produce en frío y el blanqueo se completa en pocas horas.

Se ensayó entonces la acción del vapor de agua sobrecalentado. Se comprobó que en tales ensayos que por este método se obtenía excelente decoloración de la grasa .

Pero la acción específica del vapor sobrecalentado es la desodorización de la grasa.

Las sustancias odoríferas son generalmente de bajo punto de ebullición y se pueden eliminar por destilación por arrastre con el vapor sobrecalentado.

Hay que evitar la elevada temperatura , cuidando de no pasar la temperatura de destilación de la oleína de grasa de lana.

Según Leukowitsch , durante el tratamiento hay hidrólisis de ésteres que se transforman en ácidos grasos y alcoholes. Una parte destila como tal , mientras que otra se deshidrata y destila como hidrocarburos .

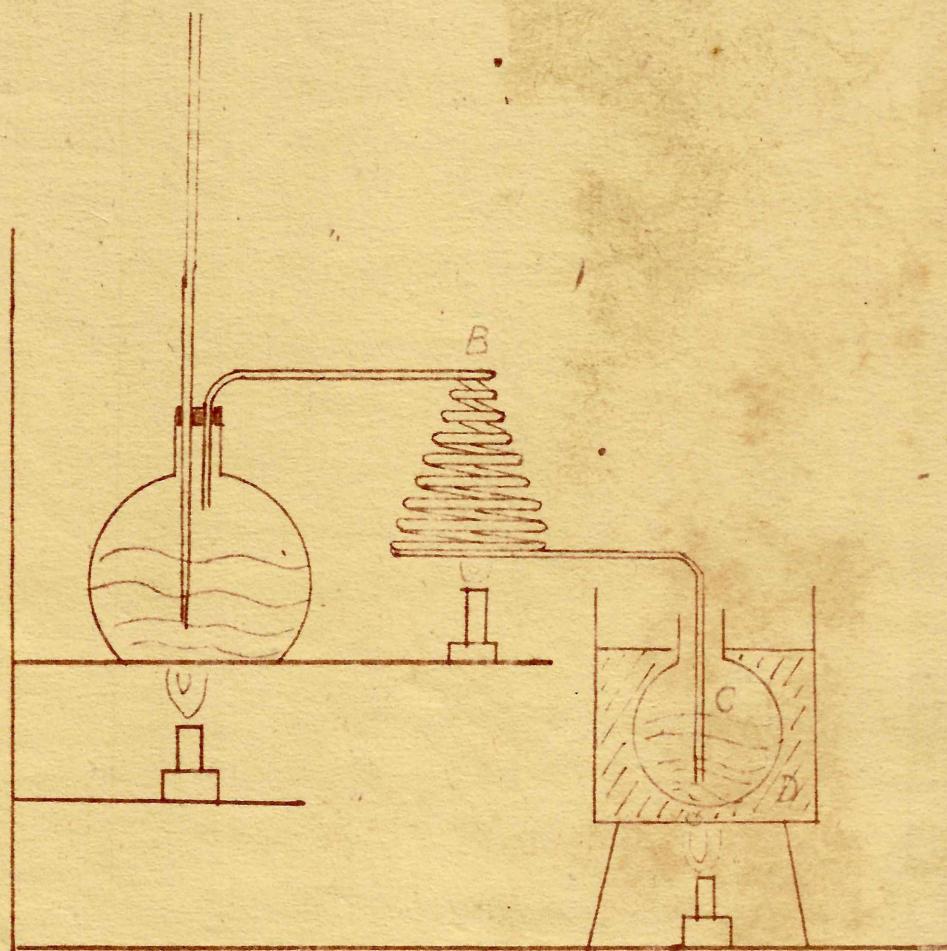
De este modo los ésteres no volátiles de olor desagradable se descomponen en cuerpos volátiles que son arrastrados por el vapor de agua.

En los ensayos realizados se encontró que el vapor sobrecalentado a 160°C actuando durante 3 a 4 horas desodorizaba bien la grasa y al mismo tiempo la blanqueaba como ya se dijo.

Si se desea una desodorización completa se puede llevar el tratamiento hasta 12 horas de duración.

El aparato utilizado para el ensayo, lo ilustra la figura N° 4 .

APARATO DE DESTILACION CON VAPOR SOBRECALIENTADO



- A: AGUA EN EBULLICION
- B: SERPENTIN RECALENTADOR DE VAPOR
- C: GRASA DE LANA
- D: BAÑO DE ACEITE

Nº 4

Las características de las grasas brutas y las refinadas obtenidas por los métodos citados son las siguientes

Método		I.acidez	I.iodo	I.Sapon.	I.Insap.	P.F.
Acido	Grasa Bruta	0,9	24,10	140	42	45° C
	Grasa purificada por NH ₃ + H ₂ O ₂	0,72	20,35	134	40	43° C
de Centrifug.	Grasa Bruta	5,1	31	136	43,2	42° C
	Grasa purificada por vapor	2,8	26,8	116	39,2	40° C

De las experiencias realizadas se llega a las siguientes conclusiones:

a) la eliminación de la acidez se logra perfectamente tratando la grasa con solución de potasa alcohólica.

Este tratamiento produce también una marcada purificación y decoloración de la grasa.

b) la decoloración completa se puede lograr en las mejores condiciones tratando a continuación la lanolina con amoníaco y agua oxigenada. Este tratamiento no desodoriza la grasa.

c) finalmente otro método más ventajoso es tratar la grasa con OH.K alcohólico y luego evaporar el solvente bencénico, someterla a la acción del vapor recalentado que decolora y desodoriza simultáneamente.

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

Para hacer efectiva la recuperación industrial de lanolina de las aguas de lavado de lanas, deberá hacerse una modificación del lavado en el sentido de obtener:

- a) Aguas de mayor concentración en grasas, pues como se vió la riqueza varía de 0,4 a 0,8 grs %, mientras que en los datos bibliográficos figuran de 1,5 a 3 grs %.
- b) Aguas de menor alcalinidad, compatible con la limpieza de las lanas, si se ha de recuperar por centrifugación.

De los métodos ensayados se observa que el rendimiento no excede del 70 al 80 %, resultando más eficaz el método por centrifugación, en lo que respecta al menor número de operaciones unitarias.

El método por precipitación ácida da también buenos resultados. La operación unitaria más rigurosa, dadas las características del material, es la separación del precipitado del líquido residual. Se encontró que puede realizarse con filtro prensa a condición de usar papel de filtro especial y presión de hasta 5 atmósferas.

Se ideó un método sencillo que requiere poca instalación y evita el uso de filtros. Consiste en acidificar el agua usada al mismo tiempo que se agita y dejar luego en reposo media hora. Se forman tres capas que son de arriba hacia abajo espuma con grasa; agua desengrasada y barros. Separando la intermedia por sifonado se obtienen las dos extremas con la casi totalidad de

B_I_B_L_I_O_G_R_A_F_I_A

- 1) American Chemical Paint Co. Brit. 580, 338 - sep.4 - (1946).
- 2) Anom Z. ger.textil Ind. 32, 840-41 - (1930)
- 3) Ayers E.E. Met.Chem.Eng. 14, 317-18 - (1916).
- 4) Ayers Eng.E. J. Textile World J. 51 N° 20, 49-53 - (1916).
- 5) Barber, T.W. Brit. 23, 741 Dec. 8 - (1914).
- 6) Barber, T.W. U.S. 1, 251, 621 - Jan. I.
- 7) Broadgate, W.C. U.S. 1, 354, 373, Sep.28.
- 8) Browne Rowland, J. and Avex Ltd. - Brit. 539-685- Sep.19 - (1941)
- 9) Creely, J.W. - Textile World 89, N° 4, 70 - (1931).
- 10) Chambers, E.V. - J.Soc.Dyers.Colourists-32-61 - (1916).
- 11) Darmstädter, L. y Lifschütz (1896) - Ber.äutsch.chem.ges. - 29: 1474.
- 12) Darmstädter, L.y Lifschütz - Ber. - 1898 - 103.
- 13) De Vreese, R. - Belg. 409.605 - June 29.
- 14) De Vreese, R. - Belg. 378.358 - April 30 - (1931).
- 15) Dorée, C. y Garratt, D.C. - J.Soc.Chem.Ind. 52 + 141 - (1933).
- 16) Dubosc, A. - Rev.prod.chem. - 27 - 505-10 - (1924).
- 17) Drumond, J.C. y Baker, L.C. - J.Soc.Chem.Ind. - 53 - 232 - (1929)
- 18) Farbenind, I.G. - A-G Brit. - 303, 890 - Jan. 13 - (1928).
- 19) Fowler, S. y Edser, E. - Brit. - 253, 985 - March, 24 - (1925).
- 20) Freney, M.R. - J.Soc.Chem.Ind. - 53 - 289 - (1934).
- 21) Freney, M.R. - Coun.Sci.Ind.Rév. (Aust.) Bull.130 - (1940).
- 22) Fritsh - "Huiles, Grases and Cires d'Origen Animale" - (1910).
- 23) Goldschmidt, A.G. - Brit.349, 051 - Novv 27 - (1928).
- 24) Greene, W.L. - Textile Colourist - 60 - 153-6 - (1938).

- 25) Grimwade, W.R. - Science E.Ind. (Australia) - I,86 - (1919).
- 26) Handy, J. y Ishom, R. - U.S. 1.194.013 - Ang.8.
- 27) Handy, J. y Ishom, R. - U.S. 1.194.014 - Ang.8.
- 28) Handy, J. y Ishom, R. - U.S. 1.194.015 - Ang.8.
- 29) Hansawerke, L., Schute y Co., - Ger. 656.111 - Jan. 29 - (1938).
- 30) Harzl - 37 - 81-2 - (1930).
- 31) Hasko Lajas, Wegys.Impar. 37 - Nº 7 - (1938).
- 32) Hartman, G.J. - S.African.Ind. - 6 - 402-469-538 - (1923).
- 33) Hassel, B. - Melliand - 2 - 1042-1198 - (1930).
- 34) Heiduschka y Niers - J.Prakt.Chem - 149-98 - (1937).
- 35) Henk, H. - J.Seifensieder Ztg. - 66 - 820-(1939).
- 36) Ivanov V.Vodsinkaye V.etc. Sherstyanoe.Delo 19 Nº 3, 4, 12-13
(1940) - Chem.Zentr. - II - 2556 - (1940).
- 37) Kelsey, W. - Brit. 123.848 - March.14 - (1918).
- 38) Kuig, A.T. - Ind.Chem.Eng. - 9 - 4 - 5 - Dec. - (1930).
- 39) Kleeman, W. - D.R.P. - 26.381 - (1893).
- 40) Kochs, J. - Rev.Fett.Harz.Ind. - 13 - 281 - (1906).
- 41) Kraus, P. y Biltz, K. - Chem.Inschan.Fette.Delc.Wachse. -
Harze - 37 - 81 - (1930).
- 42) Kumat, T.y Yoshio, L. - Soc.Chem.Ind.Japan - 39 Suppl.buiding -
317 - (1936).
- 43) Kumata, T. y Katuvo, M. - J.Soc.Chem.Ind.Japan - 41 - (1938).
- 44) Lach, B. y Seifensieder Ztg. - 42 - 929-31-195.
- 45) Langer, E. - Textile Recorder - 46 - Nº 542-53 - (1928).
- 46) Leits, L. - J.Chem.Zentr. - I - 3438 - (1940).
- 47) Lewkowitsch, - Huiles, Graisses et Cires - T. III - (1910).

